UNTERSUCHUNGEN

ÜBER

SCHARFFEUERFARBEN

FÜR

HARTPORZELLAN.

MIT 1 TAFEL.

H. HERRAMHOF.

1905

Untersuchungen über
Scharffeuerfarben für Hartporzellan

und

Untersuchung der

Spektren einiger seltenen Erden

insbesondere der

Reflexionsspektren ihrer Phosphate.

Von der K. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde
eines DOKTORS der technischen Wissenschaften
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

H. HERRAMHOF
aus **Bad Kissingen.**

Referent:
Prof. Dr. W. Muthmann.

Korreferent:
Prof. Dr. G. Schultz.

Tag der mündlichen Prüfung: **21. Juli 1905.**

ACAD
LANDBAU
BIBL

München 1905.
Buchdruckerei J. Fuller, Weinstr. 3.

Vorliegende Arbeit wurde im anorganischen Laboratorium der k. Technischen Hochschule München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Wilh. Muthmann, für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse vielmals zu danken.

Desgleichen möchte ich Herrn Assistent Dr. Ludw. Weiss, auf dessen Anregung hin die Arbeit ausgeführt wurde, für seine wertvolle Unterstützung meinen bleibenden Dank aussprechen.

I. Teil.

Untersuchungen über Scharffeuerfarben für Hartporzellan.

Das Bemalen von Waren aus gebranntem Ton, die je nach der Zusammensetzung und dem Grade der Feinheit als Porzellan, Steinzeug, Fayence etc. bezeichnet werden, kann man nur mit solchen Farben ausführen, die bei den Temparaturen, welche zum Brennen nötig sind, nicht zerstört werden. Die Temperatur, bei welcher das Hartporzellan gebrannt wird, beträgt bis zu 1400°; leider können nur wenige Farben auf so hohe Temperatur erhitzt werden, ohne dass sie zerstört würden. Farben, welche solch hohe Hitzegrade aushalten, nennt man Scharffeuerfarben. Dieser letztere Name besagt, dass derartige Farben direkt auf den Scherben aufgetragen und noch mit einer Glasur überzogen im Scharffeuer eingebrannt werden. Sie sind also vor mechanischen und chemischen Einflüssen geschützt, solange noch die Glasur vorhanden ist. Die Scharffeuerfarben werden bei denselben Temperaturen eingebrannt, wie die Glasuren der verschiedenen Tonwaren und nicht, wie die Muffelfarben bei einem nochmaligen besonderen Feuer, dessen Temperatur niedriger ist, als der Schmelzpunkt der Glasur. Da die Glasuren des Hartporzellans die schwerst schmelzbaren sind, so werden die dazu verwendeten Scharffeuer-

farben auch den höchsten Temperaturen (bis 1400°) ausgesetzt; die Farben müssen also mindestens diese Hitzegrade vertragen, ohne zerstört zu werden. Derartige Farben haben natürlich einen viel grösseren Wert, als solche, welche auf der Glasur aufgebrannt werden. Letztere Art von Farben nennt man Muffelfarben. Die Muffelfarben bilden sonach mehr oder weniger dicke Ueberzüge über der Glasur und sind infolgedessen mechanischen und chemischen Einwirkungen ausgesetzt, weshalb sie sich auch leicht abnützen. Die in der Technik verwendeten Muffelfarben vertragen nun nicht alle die gleichen Hitzgrade; es gibt Muffelfarben, welche bis zu 1100° erhitzt werden können, andere wieder dürfen höchstens auf 900° erhitzt werden, weil sie bei höherer Temperatur zerstört werden. Will man auf einen Gegenstand mehrere Farben mit verschiedener Brenntemperatur anbringen, so muss natürlich diejenige Farbe zunächst eingebrannt werden, welche die höchste Temperatur verträgt und erst bei einem zweiten, eventuell sogar dritten Brand können dann die leichter schmelzenden Farben bei niedrigerer Temperatur aufgesetzt werden. Man kann demnach bei den Muffelfarben zwischen weichen (d. h. leicht schmelzbaren) und harten (also schwer schmelzbaren) unterscheiden. Aus dem Gesagten geht hervor, dass die Palette der Scharffeuerfarben des Hartporzellans eine recht unvollständige sein wird, und es ist manchmal gar nicht möglich, diesen oder jenen gewünschten Farbenton mit Scharffeuerfarben zu erreichen. Es liegt auf der Hand, dass die Vermehrung solcher **Unter**glasurfarben, wenn auch nur um einige, sehr wünschenswert erscheinen muss. Von diesem Gesichtspunkte ausgehend, wurden die im Nachfolgenden beschriebenen Versuche ausgeführt; es wurden dabei nur solche Substanzen untersucht, welche für Scharffeuerfarben geeignet erscheinen mochten und keinerlei Rücksicht auf eine eventuelle Verwendbarkeit als Muffelfarben genommen.

Um verwendbare Farben zu erhalten, ist es von grösster Wichtigkeit, dass die zu ihrer Herstellung verwendeten Substanzen frei von schädlich wirkenden Beimengungen sind, da die geringsten Verunreinigungen häufig den Ton der

Farbe ungünstig beeinflusen können. In vielen Fällen ist es auch gar nicht gleichgültig, nach welchen Methoden ein und dieselbe Farbe hergestellt wird. Es möge hier besonders auf die Gewinnung des Eisenoxydes und des Goldes hingewiesen werden, welche bekanntlich ganz verschiedene Nuancen ergeben, je nachdem die Farbe in verschiedener Weise erzeugt wurde. Das Eisenoxyd, welches z. B. durch Glühen von Eisenhydroxyd erhalten wurde, ist, obwohl chemisch durchaus identisch mit jedem anderen reinen Eisenoxyd, grundverschieden von solchem, das durch Glühen von festem Eisenvitriol entstand. Man erzielt mit diesen beiden Sorten ganz verschiedene Effekte; ähnliches gilt von der Bereitung und Verwendung des Goldes.

Von dieser Tatsache geleitet, wurden deshalb auch bei den nachfolgenden Untersuchungen häufig einunddieselbe Substanz auf verschiedene Art hergestellt und nicht selten konnten mit solchen Farben auch verschiedene Töne hervorgerufen werden. Man sieht daraus, dass also auch der Aggregatzustand der Substanzen massgebend für den Farbenton ist.

Die Glasur des Hartporzellans ist gewöhnlich nur quarzhaltiger Feldspat, bisweilen mit Gips gemischt, jedoch niemals mit Blei- oder Zinnoxyd; derartige Beimengungen, welche für Weichporzellanglasuren üblich sind, können für Hartporzellanglasuren nicht angewendet werden, weil sie den Schmelzpunkt zu sehr herabdrücken. Hartporzellanglasuren müssen aber erst oberhalb 1300° schmelzen.

Es mögen nun jene Scharffeuerfarben, welche heutzutage in der Keramik Verwendung finden, soweit ihre Darstellung bekannt ist, kurz erwähnt werden.

Schwarz. Schwarze Farben werden sowohl aus Uran- wie aus Manganoxyden bereitet. Die Uranfarbe wird z. B. in der Weise erhalten, dass man 1 Teil Uranoxydul mit 20—30 Teilen Porzellanglasur gut vermischt und aufträgt.

Mittels des Iridiumoxyds ist eine schwarzgraue Farbe zu erhalten, die jedoch in das Innere der Porzellanmasse eindringt, diese also verunreinigt.

Durch Mischen und Schmelzen von Manganoxyd mit Kobaltoxyd in geeigneten Gewichtsverhältnissen, werden blauschwarze Farben in verschiedenen Nüancen erhalten.

Um die verschiedenen Töne des Grau zu erzielen, verfährt man am besten in der Art, dass man 50—100 gr Platinchlorid in 10 l flüssige Porzellanglasur einträgt, und den damit zu behandelnden Gegenstand eintaucht. Beim Brennen scheidet sich dann natürlich metallisches Platin in feinster Verteilung ab, festgehalten durch die Glasur.

Blau. Alle blauen Farben werden mit Kobaltoxyd allein, oder mit anderen Farben gemischt, erhalten.

Grün. Smaragdgrün kann aus Chromoxyd erhalten werden, indem man dieses direkt aufträgt ohne irgend welchen Zusatz. Auch hier kann man die Nüancen vielfach ändern. Calciniert man im Verglühofen eine Mischung von 1 Teil Kobaltoxyd und 50 Teilen Zinkoxyd (750 gr) und setzt 250 gr Chromoxyd zu, so erhält man eine geschätzte blaugrüne Farbe, das Seladongrün. Die Farbe wird so angewendet, dass man sie mit flüssiger Porzellanglasur anreibt und das zu behandelnde Stück eintaucht.

Eine schöne apfelgrüne Nüance kann man erlangen durch Mischen von Chromoxyd mit Zinkoxyd.

Gelb. Wiederholt wurden schon Versuche gemacht, eine gute gelbe Scharffeuerfarbe herzustellen, jedoch meist vergeblich. Die Titansäure, die hiezu meistens verwendet wurde, gibt zwar eine gelbe Farbe, man kann aber nie auf eine Gleichmässigkeit des Tones rechnen. Rutil wird sehr fein pulverisiert, mit Chlorwasser gewaschen, um das verunreinigende Eisenoxyd zu entfernen. Dieses Pulver wird mit Feldspat gemischt im Verhältnis von 25 : 75.

Arnoux in Toulons[1]) bereitet eine gelbe Farbe durch Mischen von Titansäure mit Wolframsäure.

Das färbende Princip der Titansäure dürfte wohl auf spurenweise Verunreinigungen durch Eisen zurückzuführen sein.

---

[1]) Brouguiart: Handbuch der Porzellanmalerei Seite 131.

Die zahlreichen Versuche, welche ich zur Gewinnung von gelben Scharffeuerfarben ausgeführt habe, ergaben schliesslich zwei gut brauchbare Nüancen, nämlich Certitanat und Mangantitanat.

Rot. Auch das Rot ist eine Farbe, die nur äusserst schwierig herzustellen ist. Ein Isabellenrot wird aus Gold bereitet. Zur Herstellung dieser Farbe kommen verschiedene Verfahren zur Anwendung. Das eine Verfahren besteht darin, dass man 20—30 gr einer konzentrierten Lösung von Gold in Königswasser mit 10 Liter Glasur vermischt und die Gegenstände eintaucht; die andere Art der Bereitung ist die, dass 1 Teil der Goldlösung mit 5 Teilen Glasur und 5 Teilen Tonerde gut vermischt werden und das Gemisch im Schmelztigel calciniert wird.

Eine weitere Methode ist noch die, dass man die konzentrierte Lösung des Goldes in Königswasser direkt auf das vorher geölte Bisquit aufträgt.

Je nach der Konzentration des Goldes erhält man rosenrote bis grauviolette Fonds.

Ueberhaupt werden die Farben meistens mit Oel angerieben und sodann mit dem Pinsel aufgetragen. Die Oele, welche zum Porzellanmalen verwendet werden, müssen leicht verdampfen, ohne zu fliessen und dürfen keinen Rückstand, insbesondere nicht Kohlenstoff, hinterlassen; derselbe würde beim Glühen der Waren in vielen Fällen reducierend wirken.

Am leichtesten ist eine rötlich braune Farbe herzustellen, welche man auch Schildpatt nennt. Diese Farbe ist zusammengesetzt aus 15 Teilen Manganoxyd, 20 Teilen Umbraerde und 65 Teilen Porzellanglasur. Dieses Gemisch wird geschmolzen, nicht zu fein pulverisiert und durch Bestäuben aufgetragen. Diese Farbe verträgt allerdings nur Temperaturen von höchstens 1200°, ist also mit Vorsicht anzuwenden.

Rötliche Lackfarbe oder Bister ist eine dunkle rotbraune, meist unschöne Fondfarbe; sie wird erhalten aus 25 Teilen Eisenoxyd und 75 Teilen Porzellanglasur. Die Farbe wird durch Bestäuben aufgetragen.

Endlich ist zu erwähnen, dass man mit einer Mischung von Chromoxyd und Ferrochromat eine braune Scharffeuerfarbe herstellen kann.

Die Oxyde, die man also bis jetzt zur Herstellung von Scharffeuerfarben verwendet, sind:

Eisenoxyd: meist unschöne braune Farben gebend,
Uranoxydul und Manganoxyd: für schwarz,
Iridiumoxyd: für grauschwarz,
Platin: grau, je nach Konzentration perl- bis rauchgrau,
Kobaltoxyd: für blau,
Chromoxyd: für grün,
Titansäure (mit Spuren von Eisen): für gelb,
Gold: Isabellenrot bis grauviolett, je nach Konzentration,
Manganoxyd: rötlich-braun.

Experimenteller Teil.

Durch das liebenswürdige Entgegenkommen des Direktors der kgl. Porzellanfabrik Nymphenburg, Herrn Kommerzienrat Bäuml, war es mir ermöglicht, einen grossen Teil der im nachfolgenden beschriebenen Porzellanfarben in dieser durch ihre künstlerischen Leistungen auf dem Gebiete der Porzellanmalerei berühmten Fabrik zu brennen; es wurden mir zu diesem Zweck sowohl die grossen Betriebsöfen als auch ein kleiner Versuchsbrennofen zur Verfügung gestellt. Ich möchte an dieser Stelle Herrn Kommerzienrat Bäuml meinen besten Dank aussprechen.

Die Herstellung der Farben, sowie die sonstigen Untersuchungen wurden im anorganischen Laboratorium der technischen Hochschule ausgeführt. Hier war es auch möglich eine grosse Zahl von Versuchsbränden mit Hilfe eines elektrisch geheizten Röhrenofens (System Heräus) zu machen; diese Oefen eignen sich für kleinere Versuche ganz ausgezeichnet, insbesondere deshalb, weil sie gestatten, die gewünschte Temperatur sehr leicht und genau einzustellen und sich in ausserordentlich kurzer Zeit anheizen lassen. Sie sind deshalb für derartige Versuche sehr zu empfehlen. Die Brenntemperatur konnte bis zu 1450° gesteigert werden. Die Temperaturen wurden mit Hilfe des Thermoelementes von Le Chatelier (Platin-Platin-Rhodium) bestimmt.

Um brauchbare Scharffeuerfarben herzustellen, muss man also sehr schwerschmelzende Substanzen mit charakteristischen Färbungen verwenden. Die seltenen Erden sind nun zum Teil ausgezeichnet durch sehr schöne Färbungen ihrer Salze; ausserdem aber sind ihre Oxyde auch sehr schwer schmelzbar und es war auch wahrscheinlich, dass ihre Salze mit Kieselsäure oder anderen Säuren einen hohen Schmelzpunkt besitzen würden. Einige orientierende Versuche hatten bewiesen, dass die Silikate in der Tat sehr

schwer schmelzen, jedenfals höher als bei 1600° und so schien es sich zu verlohnen, die seltenen Erden, soweit sie farbige Oxyde und Salze liefern, einmal in Bezug auf ihre Verwendbarkeit als Porzellanunterglasurfarben zu versuchen.

Von den seltenen Erden sind durch besonders charakteristische Färbungen ausgezeichnet:

1. **Neodymverbindungen**:

Neodymoxyd Nd_2O_3 blaugrau;

Neodymsalze (mit farblosen Säureradikalen) himmelblau bis amethystrot.

Die Färbungen der Neodymsalze sind meistens sehr stark und durch ein — man möchte sagen — fascinierendes Leuchten und Farbenspiel ausgezeichnet. Einige dieser Salze haben sich auch sehr gut als Porzellanfarben bewährt.

2. **Praseodymverbindungen:**

Praseodymoxyd (Pr_2O_3) ist dunkelgrün;

es ist nur durch Reduktion mit Wasserstoff aus dem sammtschwarzen Praseodymsuperoxyd (Pr_4O_7) zu erhalten; letzteres geht jedoch immer bei einer Salzbildung in das Sesquioxyd über und liefert dann:

Praseodymsalze, welche sich durch ihre schöne lauchgrüne Farbe auszeichnen.

3. **Cerverbindungen:**

Das Cerdioxyd (CeO_2) ist schwachgelb gefärbt;

es hat auch einigermassen die Eigenschaften eines Superoxydes. Die Verbindungen des vierwertigen Cers sind intensiv orangenrot gefärbt und gehen verhältnismässig leicht in Salze des dreiwertigen Cers, (Ceroverbindungen) welche farblos sind, über. Bei starkem Glühen werden auch diese zersetzt und liefern schliesslich das sehr beständige gelbe Cerdioxyd.

4. **Samarium-, Erbium-, Terbium-, Holmium-Verbindungen** und verschiedene andere kommen nicht in Betracht, vor allem wegen des ausserordentlich hohen Preises und auch, weil ihre Salze und Oxyde nur wenig intensiv gelb oder rot gefärbt sind.

Durch die neueren Untersuchungen über die Trennung der Ceriterden[1]) ist es verhältnismässig einfach geworden, Cer-, Lanthan-, Neodym- und Praseodym-Verbindungen in reinem Zustand zu gewinnen. Die Lanthan-Verbindungen, welche alle farblos sind, wurden da und dort verwendet zum »Schönen« der Farben, also als Ersatz für Zinkoxyd. Lanthanoxyd hat sich zu diesem Zwecke auch recht gut bewährt

Die beständigsten Verbindungen sind im allgemeinen die Silikate und deshalb führte ich auch mit diesen die ersten Versuche aus. Neodymoxyd wurde mit fein pulverisiertem Quarz gemischt und auf den ungebrannten Hartporzellanscherben aufgetragen und im Scharffeuer gebrannt. Man erhielt so eine schwache blassblaue Farbe, die nicht den Voraussetzungen entsprach. Das Erscheinen der blassblauen Farbe liess darauf schliessen, dass sich kein einheitlich gefrittetes Silikat gebildet hatte, dass vielmehr eine gewisse Menge von Neodymoxyd in freiem Zustand noch vorhanden war, welches in der Glühhitze noch keine feste Verbindung mit Kieselsäure eingegangen hatte. Geschmolzenes Neodymsilikat hat eine sehr schöne, wenn auch nicht sehr kräftige Rotfärbung mit blauem Stich.

Beim nächsten Versuch wurde deshalb Neodymsilikat in schon fertigem Zustand auf den Scherben aufgetragen, in der Erwartung, dass die rote Farbe des Silikates erscheinen müsste, sobald dasselbe zum Schmelzen respektive Sintern käme. Die Temperatur, bei welcher der Brand ausgeführt wurde, war reichlich 1450°. Das Ergebnis bestätigte die Voraussetzung, denn man erhielt eine, wenn auch schwache so doch immerhin rötlich gefärbte Schicht, auf dem Scherben. Der Versuch hatte aber auch bewiesen, dass die Schmelztemperatur des reinen Neodymsilikates — es wurde ein vollständig von Alkalien freies Produkt verwendet — zu hoch ist, so dass bei ca. 1400° kein gleichmässig gefärbter Fond erzielt wird.

Man musste also nach Neodymverbindungen suchen, deren Schmelzpunkt niedrieger liegt, als der des Silikates.

---

[1]) Muthmann & Weiss: Annal. der Chemie Band 313 pag. 37, Liebig Annalen Band 320 pag. 268; 331, S. 1.

Schliesslich wurde im Neodymphosphat eine Substanz gefunden, welche sich für den gedachten Zweck vorzüglich eignet; sie ist von schöner Farbe und hat einen Schmelzpunkt, der genügend hoch ist, um als Scharffeuerfarbe dienen zu können, der aber auch nicht zu hoch ist, sodass bei etwa 1400° eben schon eine Verglasung mit dem Scherben eintritt. Die Glasur ist auf diese Farbe vollkommen unwirksam.

Dieser Erfolg musste auf den Gedanken führen, diese Versuche auch auf Phosphate anderer Elemente auszudehnen, so auf Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Mangan und Chrom und so erweisen sich in der Folge auch viele Phosphate als sehr brauchbare Unterglasurfarben.

Da die Titansäure mit der Kieselsäure grosse Aehnlichkeit hat, so stellte ich auch mit Hilfe derselben verschiedene Farben her, die in der Zusammensetzung Titanaten entsprachen, so z B. Certitanat. Ebenso führte ich Versuche mit Wolframaten, Uranaten, und Molybdaten aus; einige dieser Verbindungen lieferten recht brauchbare Resultate.

A. Phosphatfarben.

1. Neodymphosphat.

Um ein für die Porzellanmalerei gut brauchbares Neodymphosphat herzustellen, verfährt man am besten nach folgender Methode:

Neodymoxyd, welches nach dem Glühen eine rein graublaue Farbe zeigen soll, wird mit Wasser übergossen und sodann mit verdünnter reiner Salpetersäure gelöst; die Lösung zeigt eine prächtig amethystrote Farbe. Man versetzt sodann in der Kochhitze mit stark verdünnter Phosphorsäure, wobei im Falle der Anwesenheit überschüssiger Salpetersäure kein Niederschlag ausfallen darf, und lässt sodann unter kräftigem Umrühren in der Hitze, solange von einer ebenfalls stark verdünnten Ammoniaklösung zutropfen, bis sich der Niederschlag, welcher aus reinem Neodymphosphat besteht, nicht mehr vermehrt. Die Verwendung stark verdünnter Lösungen ist unbedingt anzuraten, damit das Phosphat in möglichst fein verteiltem Zustand entsteht. Nach beendigter Fällung lässt man den Niederschlag ab-

sitzen und dekantiert etwa viermal mit reinem Wasser, welchem man stets einige Tropfen Ammoniak zufügt; schliesslich bringt man den Niederschlag, welcher sehr voluminös und schleimig ist, auf ein Filter und wäscht ihn solange aus, bis das Waschwasser keine Salpetersäure- und Phosphorsäurereaktion mehr gibt. Das Neodymphosphat wird sodann getrocknet und im Porzellantiegel geglüht; die Temperatur, welche man dabei erreichen soll, darf 1000° überschreiten. Hierauf wird das Phosphat aufs feinste gepulvert und ist zur unmittelbaren Verwendung fertig.

Bezüglich der Herstellung des Neodymoxydes sei folgendes bemerkt: Um dasselbe möglichst rein zu erhalten, insbesondere frei von Alkalimetallen und Eisen, ist es empfehlenswert, in stark salz- oder salpetersaurer Lösung das Neodym in der Hitze mit Oxalsäure zu fällen; das Oxalat wird hierauf am besten in einem gut schliessenden Porzellantiegel vor dem Gebläse verglüht. Es ist wichtig, dass die Substanz nicht mit den Flammengasen in Berührung kommt, da andernfalls sich leicht etwas Sulfat bildet; letzteres zersetzt sich erst bei etwa 850° und gibt beim Einbrennen zusammen mit der Glasur Veranlassung zu Blasenbildung. Die Einwirkung der Flammengase auf Neodymoxyd wurde etwas genauer untersucht, und zwar in der Weise, dass man eine abgewogene Menge Neodymoxyd in einem Platinschiffchen vor dem Gebläse glühte; diese Anordnung wurde gewählt, um eine möglichst weitgehende Berührung der Flammengase mit dem Oxyd zu erreichen. Der Glühprozess wurde immer eine Stunde lang ausgeführt, dann wurde gewogen. Dabei konnte von Stunde zu Stunde eine Gewichtszunahme von etwa 1 Milligramm (bei Anwendung von ca. 1 gr Neodymoxyd) konstatiert werden. Nach 30stündigem Glühen betrug die Gesamtgewichtsvermehrung 0,05 gr. Wurde die Temperatur gesteigert (800—900°) durch ein zweites Gebläse, so fand wieder eine langsame Gewichtsabnahme statt. Die Ursache dieser Veränderungen ist, wie schon bemerkt, auf die Einwirkung der schwefelhaltigen Gase des Heizgases auf das Neodymoxyd zu suchen; es bildet sich Neodymsulfat. Dies wurde

in der Art bewiesen, dass man die Substanz in Salzsäure löste, Chlorbaryum zugab und den Niederschlag quantitativ auf Baryum und Schwefelsäure untersuchte.

Es wurde gefunden:	Berechnet
Ba 58,84%	58,79%
SO_4 41,26%	41,21%

Ein ganz ähnliches Verhalten zeigen auch die Oxyde von Praseodym, Samarium, Eisen, Nickel, Mangan, — — jedoch ist die Zersetzungstemperatur ihrer Sulfate eine niedrigere. Das Einbrennen des Neodymphosphates kann sowohl im oxydierenden, als auch im reduzierenden Feuer vorgenommen werden Man erhielt dabei stets die gleiche Nüance. Die Brenntemperatur kann unbedenklich bis zu 1450° gesteigert werden, ohne dass das Phosphat fliesst oder sich stark in den Scherben einsaugt. Es ist also eine Scharffeuerfarbe, welche viel höhere Temperaturen verträgt als z. B. Kobaltsilikat (Smalte), welche bekanntlich durch starkes Fliessen ausgezeichnet ist.

Das Neodymphosphat liefert eine ziemlich stark durchscheinende, frische, leuchtende, rosenrote Farbe mit kaum merkbarem Stich ins Blaue. Sie gleicht dem Fleischton ausserordentlich und dürfte sich deshalb stets dort empfehlen, wo es sich um die Wiedergabe von Fleischtönen auf Porzellan handelt, gerade deswegen, weil seine Nüance ein sehr weiches, decentes Rot darstellt, welches den Schimmer der zarten menschlichen Haut aufs Beste wiedergibt.

Um eine einwandfreie Angabe der Farbentöne zu erreichen, möglichst frei von subjektivem Empfinden, wurden alle Farben stets mit der internationalen Farbenskala von Radde verglichen und es beziehen sich alle im folgenden angegebenen Farbenbenennungen auf diese Skala.

In dünner Schicht eingebrannt, zeigt das Neodymphosphat eine rote Farbe mit deutlich bemerkbarem blauem Stich; mit zunehmender Schichtdecke, respektive Konzentration wird der rote Ton immer dominierender und das Blau tritt zurück.

Violet 8; 22, k. in dünner Schichte aufgetragen
» 8; 22, p.
» 8; 23, l. in dicker Schichte aufgetragen.

Die Neodymverbindungen sind durch ein charakteristisches Absorptionsspektrum ausgezeichnet, dessen stärkste Banden sich im blauen Teil des Spektrums vorfinden. Mit Hilfe seines Absorptionsspektrums kann Neodym jederzeit leicht erkannt werden. Diese Methode ist indessen nicht brauchbar, wenn Neodymverbindungen vorliegen, welche undurchsichtig sind. In diesen Fällen kann man aber mit Vorteil von der Eigenschaft dieser Substanzen Gebrauch machen, ein Reflexionsspektrum zu geben. Dieselbe Erscheinung findet sich auch bei Praseodym, Erbium, Samarium, Holmium, also überhaupt bei allen seltenen Erden, soweit sie Absorptionsspektren liefern. Die Reflexionsspektren sind es auch, mit Hilfe deren man beim Suchen nach Mineralien der seltenen Erden solche auf die leichteste Weise erkennt. Das für die Technik heutzutage so wichtige Monazitsandvorkommen in Brasilien wurde auf die genannte Weise entdeckt. Der Monazit ist normales Phosphat von Cer, Didym etc. mit etwas Thorium. Da wir nun ebenfalls Phosphate der seltenen Erden zur Verfügung hatten, so war es eigentlich selbstverständlich diese in Bezug auf ihre Reflexionsspektren zu untersuchen, um die Komponenten des Monazitreflexionsspektrums auf die dasselbe zusammensetzenden Elemente verteilen zu können. Zur Messung dieser Reflexionsspektren eignen sich, wie kaum anders zu erwarten war, sehr gut die Porzellanplatten, auf welche Neodymphosphat eingebrannt war. Ueber das Ergebnis dieser Messungen, sowie über damit zusammenhängende anderweitige Untersuchung über die Spektren der seltenen Erden, soll in einem Anhang zu dieser Arbeit getrennt berichtet werden. Es kann an dieser Stelle genügen, zu bemerken, dass also das Neodymphosphat, als Porzellanfarbe verwendet, durch einfache Beobachtung im reflektierten Licht mit dem Spektroskop erkannt werden kann.

2. Praseodymphosphat.

Das nächste Element der seltenen Erden, welches in den Kreis der Untersuchungen gezogen wurde, war das Praseodym. Es wurde sogleich das neutrale Phosphat hergestellt und eingebrannt.

Bezüglich der Herstellung gilt das Gleiche wie beim Neodym bemerkte. Das als Ausgangsmaterial zu verwendende Praseodymoxyd muss beim längeren Glühen einen tief schwarzen Ton (Praseodymsuperoxyd $Pr_4 O_7$) zeigen, und Auflösungen desselben in Salzsäure sollen Neodymbanden, von welchem Element es am schwersten zu trennen ist, nur in minimaler Stärke aufweisen. Neodym würde nämlich die grüne Farbe des Praseodyms auslöschen, (Komplementärfarben) oder doch stark schwächen. Man kann diesen Uebelstand in der Weise beheben, dass man ein Praseodymsalz verwendet, welches etwas Lanthan enthält; ein derartiges Salzgemisch erhält man auf sehr einfache Weise bei der systematischen Trennung der seltenen Erden an und für sich.

Das Einbrennen des Praseodymphosphats, welches ein zartgrün gefärbtes Pulver darstellt, wurde bei 1400° vorgenommen. Es ist ebenso feuerbeständig wie die Neodymfarbe; ebenso wenig fliesst es.

Der mit Praseodymphosphat zu erzielende Farbenton ist nicht sehr kräftig, zeigt aber in etwas dickerer Schicht aufgetragen ein sehr schönes leuchtendes Lauchgrün, ganz entsprechend der Farbe der übrigen Praseodymverbindungen.

Gelbgrün 4; 10, o.

Auch das Praseodymphosphat zeichnet sich durch ein charakteristisches Reflexionsspektrum aus; es wird auch darüber im Anhang berichtet werden.

3. Didymphosphat.

Die Trennung der seltenen Erden, insbesondere des Didyms in seine Komponenten, Neodym mit Praseodym, ist immer noch ziemlich zeitraubend und kostspielig; das Neodymrot dürfte daher infolge seines ziemlich hohen Preises nur für wertvolle Gegenstände in Betracht kommen.

Wesentlich billiger als Neodymoxyd ist aber Didym im Handel zu haben; da das Praseodym stets nur etwa zu $^1/_3$ und Neodym zu $^2/_3$ vorhanden ist, so durfte erwartet werden, dass der grössere Gehalt an rotfärbendem Neodym das grünfärbende Praseodym verdeckt und schliesslich doch noch ein Ueberschuss von Rot übrig bleibt.

Versuche, welche mit Didymphosphat, das noch beträchtliche Mengen Lanthan und Spuren von Samarium enthielt, angestellt wurden, ergaben die Richtigkeit dieser Voraussetzung. Allerdings müssen grössere Mengen des Didymphosphates angewendet werden, um einen entsprechend starken Farbton zu erzielen, aber die Farbennuance ist nur wenig von der des reinen Neodymphosphats unterschieden; sie ist nicht ganz so leuchtend wie jene und sieht etwas pastös aus. Jedenfalls aber hat diese Farbe den Vorteil vor dem reinen Neodymphosphat voraus, unvergleichlich viel billiger zu sein, so dass ihrer Anwendung nichts im Wege stehen dürfte.

4. Ferriphosphat.

Eisenoxyd wird schon seit langer Zeit als braune Farbe verwendet und manche Sorten dienen auch zur Erzeugung gelber oder rötlicher Töne. Da nun die Ferrisalze sich durch eine ziemlich intensiv gelbe Farbe auszeichnen, so wurde untersucht, ob nicht auch das Ferriphosphat bei der Temperatur des Scharffeuers diese Farbe hat resp. noch nach dem Abkühlen behält, ohne zerstört zu werden. In dem Umstand, dass das Eisenoxyd bei der Glühhitze in das schwarze Eisenoxyduloxyd (Fe_3O_4) übergeht, dürfte die Ursache zu suchen sein, dass es nur wenig als Scharffeuerfarbe geeignet ist Anders beim Ferriphosphat; dieses ist selbst bei Temperaturen bis zu 1500° unveränderlich haltbar und man erreicht damit eine gelbe Farbe.

Ferriphosphat wurde durch Fällen einer heissen verdünnten Eisenchloridlösung mit Natriumphosphat und Ammoniak hergestellt. Der Niederschlag muss natürlich vollkommen ausgewaschen werden (frei von Alkali); am schnellsten erreicht man den in unserem Fall beabsichtigten Zweck, wenn man mit ammonikhaltigem Wasser auswäscht. Das

Phosphat wird sodann geglüht und ist nach dem Pulvern zur Verwendung fertig. Es ist sehr wesentlich, dass das Eisenphosphat aufs feinste gepulvert wird, andernfalls erhält man fleckige Töne. Ausserdem ist es nötig, das Phosphat vor seiner Verwendung sehr stark zu glühen; es geschieht dies am besten in einem Porzellanofen selbst oder in einem elektrischen Widerstandsofen oder aber, in Ermangelung dieser Vorrichtungen, im Windofen. Selbstverständlich müssen beim Glühen alle reducierenden Gase etc. absolut ausgeschlossen werden.

Das mit Ferriphosphat zu erreichende Gelb ist nicht sehr kräftig; es wird, wenn nicht ganz rein, oder wenn obige Bedingungen nicht genau eingehalten werden, leicht braun.

Carmin zweiter Uebergang nach Zinnober 10, 30, f.

5. Manganophosphat.

Die Manganosalze besitzen eine schöne rosenrote Farbe, welche bei den meisten beim Glühen zerstört wird und in Schwarz oder Braun übergeht (Bildung von Manganoxyden). Es wurde untersucht, ob das Manganophosphat ebenfalls bei hoher Temperatur sich zersetzt und ob es als Porzellanfarbe brauchbar ist.

Manganophosphat wurde durch Ausfällen einer neutralen Manganchlorürlösung mit neutralem Ammoniumphosphat in der Kochhitze hergestellt. Ausserdem wurde auch Manganammoniumphosphat nach bekanntem Verfahren[1]) hergestellt. Beide Präparate wurden nach dem völligen Auswaschen getrocknet und vor dem Gebläse stark geglüht. Man erhielt auf diese Weise natürlich aus dem Manganammoniumphosphat ($Mn(NH_4)PO_4 \cdot H_2O$) das Manganpyrophosphat.

Auf den Porzellanscherben aufgetragen und im Scharffeuer gebrannt, erhielt man mit beiden Substanzen nur unschöne, gelblichbraune, zum Teil blasige Färbungen. Die Manganphosphate sind offenbar bei der hohen Temperatur des Scharffeuers zersetzlich unter teilweiser Bildung von Oxyden, welche die Braunfärbung veranlassen. — Manganphosphate sind also für die Porzellanmalerei unbrauchbar.

[1]) Müller u. Kiliani, Lehrbuch der anal. Chemie pag. 111.

6. Kobaltphosphat.

Kobaltphosphat wurde durch Fällen aus einer Kobaltnitratlösung mit neutralem Ammoniumphosphat erhalten. Dieser Weg wurde eingeschlagen, um das neutrale Kobaltphosphat zu erhalten. Der aufs beste ausgewaschene Niederschlag wurde nach dem Trocknen vor dem Gebläse geglüht, pulverisiert und durch ein sehr feinmaschiges Tuch gebeutelt, um das Phosphat in feinster Verteilung zu bekommen. In Anbetracht der ausserordentlich starken Färbekraft der Kobaltfarben ist dies notwendig; etwas gröbere Teilchen würden nämlich beim Einbrennen Veranlassung zur Bildung dunkler, eventuell schwarzer Punkte oder Flecken geben, wodurch natürlich die Erzeugung hellblauer Töne vollkommen ausgeschlossen wäre.

Im Scharffeuer gebrannt, verleiht das Kobaltphosphat dem Porzellan eine schöne blaue Farbe von ganz besonders starkem Glanz und Tiefe des Tones. Die Phosphatfarbe des Kobalts liefert ein schwach rotstichiges Blau. Das bisher in der Praxis angewandte Kobaltoxyd und Kobaltsilikat (Smalteblau) gibt einen mehr himmelblauen Ton, während die mit dem Phosphat zu erreichende Farbe sehr nahe der Farbe einer ammoniakalischen Kupfersalzlösung kommt.

Blau, Uebergang nach violet, 7, 20 h.

Ein schätzenswerter Vorzug des Kobaltphosphates vor dem Silikat und Oxyd ist in seiner schwereren Schmelzbarkeit begründet; es ist bekannt, dass die alten Kobaltfarben im Scharffeuer stark fliessen, sodass Figuren, welche damit gemalt sind, immer stark verwaschene Ränder besitzen; diese Erscheinung ist geradezu ein Charakteristikum der berühmten Meissener Zwiebelmuster geworden. Wie gesagt fliesst das Kobaltphosphat fast gar nicht und es dringt auch nur wenig in den Scherben ein. Nichtsdestoweniger geht es doch eine sehr solide Verbindung mit Scherben und Glasur ein und ist daher sehr haltbar. Die kgl. Porzellanmanufaktur Nymphenburg verwendet diese neue Farbe seit einiger Zeit mit Vorliebe an Stelle der Smalte und hat damit sehr gute Erfahrungen gemacht.

Die mit Kobaltammoniumphosphat[1]) erhaltene Farbe ist in ihrer Nuance etwas verschieden vom neutralen Kobaltphosphat; est ist noch leuchtender und intensiver als dieses.

Blau, Uebergang nach violet 7, 20, d.

7. Chromiphosphat.

Chromoxyd (in verschiedenen Modifikationen) wird schon seit langer Zeit verwendet zur Herstellung grüner Farben. Es ist bei seiner Verwendung aber grosse Vorsicht zu gebrauchen, da es leicht Fehlbrände gibt. — Auch in dem Falle des Chroms hat sich die Anwendung des Phosphates recht gut bewährt. Das neutrale Chromiphosphat wurde durch Ausfällen von Chrominitrat mit Ammoniumphosphat in der Hitze hergestellt. — Es liefert beim Einbrennen ein helles Grün, (Grasgrün) ganz ähnlich dem mit Chromoxyd erzeugten.

Grasgrün, Uebergang nach Blaugrün 5; 14, o. Ein weiteres Chromiphosphat stellte ich in der Weise her, dass ich frisch gefälltes Chromhydroxyd mit konzentrierter Phosphorsäure bis zur Trockene eindampfte und glühte. Die Nuance dieses Grün ist etwas dunkler.

Grasgrün, Uebergang nach Blaugrün 5, 14; g.

Gab man zu Chromhydroxyd so viel Phosphorsäure, als einem sauren Phosphat entspricht, so erhielt man eine Chromfarbe, die sich auf dem Scherben ausserordentlich festhaftet. Der Ton dieser Farbe ist etwas heller als die vorigen und entspricht einem Graugrün

Grasgrün 5; 14, t.

Alle mit Chrom hergestellten Farben zeichnen sich durch besonders hohe Schmelzbarkeit aus. Selbst bei 1450° flossen diese Farben noch nicht im mindesten.

8. Kupferphosphat.

Kupferphosphat ist als Porzellanfarbe nicht anwendbar. Es wird damit ein schmutziges Gelb erhalten. Die Oberfläche der Glasur bleibt nicht glatt, sondern wird uneben und blasig. An einigen Stellen bilden sich sogar schwarze Flecken, wahrscheinlich Kupferoxyd.

---

[1]) Kobaltammoniumphosphat; Dammer Bd. 3, pag. 476.

9. Nickelphosphat.

Auch das Nickelphosphat ist als Scharffeuerfarbe nicht anwendbar. Es tritt sowohl leicht Reduktion wie Blasenbildung ein, so dass die Glasur an verschiedenen Stellen abspringt.

Ueber das Verhalten der Kieselsäure zu Phosphaten (speziell zu Kobaltphosphat) bei hoher Temperatur.

Da ich Phosphate als Porzellanfarben zur Anwendung brachte, so war es von Wichtigkeit zu erfahren, wie sich die Kieselsäure bei hoher Temperatur zu Phosphaten verhält. Es ist eine längst bekannte Tatsache, dass die Kieselsäure bei hohen Temperaturen Phosphorsäure aus ihren Salzen frei zu machen imstande ist. Die Gewinnung des Phosphors wird gegenwärtig nach einem Verfahren ausgeführt, welches diese Eigenschaften der Kieselsäure ausnützt, nämlich in der Weise, dass man ein Gemenge von Calciumphosphat und Quarzpulver in einem indifferenten Gasstrom (Leuchtgas) mit Hilfe des elektrischen Flammenbogens erhitzt. Die Temperatur, bei welcher hierbei diese beiden Stoffe aufeinander einwirken, erreicht circa 3000°.

Es war nun von Interesse zu erfahren, ob auch schon bei wesentlich niedrigeren Hitzegraden Kieselsäure auf die Phosphate einwirkt, so dass Phosphorsäure ausgetrieben wird, ob insbesondere auch im Falle des Kobaltphosphats bei seiner Verwendung zu Unterglasurfarben dasselbe in unverändertem Zustand erhalten bleibt oder eine mehr oder weniger weitgehende Veränderung erfährt.

Da sich speziell das neutrale Kobaltphosphat als schöne leuchtende Unterglasurfarbe erwies, so wurden die Versuche auch mit diesem Phosphat ausgeführt.

Das tertiäre Phosphat, aus Ammoniumphosphat mit Kobaltnitrat erhalten, wurde vor dem Gebläse schwach geglüht und dann sehr fein gepulvert. Die Kieselsäure kam als feinst pulverisierter Quarz zur Anwendung.

Von der Verwendung der aus Silicumfluorid mit Wasser gefällten Kieselsäure, welche ein sehr zartes Pulver darstellt, wurde abgesehen, weil diese mit vielen Substanzen ganz anders reagiert als Quarz und die Kieselsäure des Porzellanscherbens jedenfalls mit dem Quarz viel mehr Aehnlichkeit hat, als mit gefällter Kieselsäure. Den in unserem Fall obwaltenden Verhältnissen wird man also auf diese Weise am nächsten kommen.

Die Versuche wurden stets mit annähernd denselben Gewichtsmengen des Gemisches von Quarz und Phosphat ausgeführt, dabei war der Quarz immer in bedeutendem Ueberschuss vorhanden. Das Quarz-Kobaltphosphatgemenge wurde in ein Platinschiffchen gegeben und in einem durch elektrischen Strom zu heizenden Ofen (mit Platinfolienbewickelung) von Heräus-Hanau, geglüht. Die Temperatur wurde mit Hilfe eines Thermoelements nach Le Chatelier (Pt-Pt·Rh) am Millivoltmeter abgelesen; das Thermoelement wurde der Länge nach durch das Porzellanrohr des Ofens gezogen, so zwar, dass sich die Lötstelle gerade über dem Platinschiffchen, welches in der Mitte des Ofens lag, befand. Die Temperaturregulierung wurde mit einem vielstufigen Vorschaltwiderstand ausgeführt, welcher gestattete, die Temperatur auf wenige Grade genau einzustellen.

Es handelte sich also darum, zu untersuchen:

Treibt die Kieselsäure bei Temperaturen unterhalb 1400° Phosphorsäure aus, in welcher Weise wird das Phosphat zersetzt, unter welchen Bedingungen geschieht dies, oder geht bei der hohen Temperatur des Scharffeuers die Phosphorsäure mit Kieselsäure eine Verbindung ein.

In dem Kobaltphosphat wurde die Phosphorsäure bestimmt. Es ergab sich ein Gehalt von 43,98% P_2O_5; das normale Kobaltphosphat hat 38,69% P_2O_5.

Sodann wurde ein Gemisch von 0,1696 gr Quarzpulver und 0,0823 gr Kobaltphosphat im Platinschiffchen auf 500° erhitzt. Nach dem Herausnehmen der abgekühlten Substanz aus dem Ofen wurde sodann wieder die Phosphorsäure bestimmt. Die Erhitzung wurde dann von 100° zu

100° gesteigert bis zu 1400° und jedesmal der Gehalt an Phosphorsäure nach zweistündigem Glühen ermittelt.

Die Analysen wurden in folgender Weise ausgeführt:

Das Schiffchen mit dem Glühproduckt wurde in einem Becherglas mit Salpetersäure erhitzt, dann der Inhalt in eine grössere Porzellanschale gespült und auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft; sodann wurde der Rückstand mit salpetersäurehaltigem Wasser aufgenommen und filtriert. Das Filtrat war stets durch Kieselsäure getrübt; man konnte diesem Uebelstand dadurch abhelfen, dass man den Rückstand mehrmals mit konzentrierter Salpetersäure abdampfte. Nach dreimaligem Wiederholen dieser Operation wurde der Rückstand mit warmer verdünnter Salpetersäure aufgenommen, filtriert und mit heissem Wasser, das etwas Salpetersäure enthielt, ausgewaschen. Zur Fällung der Phosphorsäure wurde das Filtrat mit 80 ccm Ammoniummolybdat versetzt und 12 Stunden stehen gelassen; der Niederschlag, nach gründlichem Auswaschen mit ammoniummolybdathaltigem Wasser wurde dann in Ammoniak gelöst, möglichst neutralisiert, mit Chlorammon versetzt und nach und nach 10 ccm Magnesiamischung und nach einiger Zeit Ammoniak zugegeben. Nach Verlauf von zwölf Stunden wurde filtriert. Das Magnesiumammonphosphat wurde in bekannter Weise in Magnesiumpyrophosphat übergeführt und gewogen. Da dasselbe in einigen Fällen nicht fein krystallinisch war, wurde es, nachdem es gewogen, nochmals mit konzentrierter Salzsäure behandelt. Zu diesem Zwecke wird das Pyrophosphat in einer kleinen Abdampfschale auf dem Wasserbade fünfmal mit konzentrierter Salzsäure bis zur Trockene eingedampft. Dadurch geht das Pyrophosphat in das Orthophosphat über. Nachdem man mit verdünnter Salzsäure aufgenommen hatte, wurde wiederum Magnisium-Ammoniumphosphat mit Ammoniak ausgefällt. Das Resultat des bei den verschiedenen Temperaturen analysierten Kobaltphosphat-Kieselsäuregsmisches war

bei 500°: 43,95% P_2O_5 bezogen auf $Co_3(PO_4)_2$
» 600°: 43,72% » » » » » » »
» 700°: 43,40% » » » » » » »

bei 800°: 42,77% P_2O_5 bezogen auf $Co_3(PO_4)_2$
» 900°: 42,36% » » » » » » »
» 1000°: 41,60% » » » » » » »
» 1100°: 39,97% » » » » » » »
» 1200°: 38,58% » » » » » » »
» 1300°: 36,95% » » » » » » »
» 1400°: 29,22% » » » » » » »

Die Gemische von Phosphat und Kieselsäure wurden immer während zwei Stunden der jeweiligen Glühtemperatur ausgesetzt und es musste nun konstatiert werden, ob in noch längerer Zeit weitere Mengen Phosphorsäure sich verflüchtigen. Der Versuch wurde bei 1300° ausgeführt; nach sechsstündiger Erhitzung wurde das Glühprodukt analysiert.

Nach 2 Stunden: 36,95% P_2O_5
» 6 » 36,4 % P_2O_5

Man kann hieraus ersehen, das nach längerem Glühen bei einer bestimmten Temperatur nur eine bestimmte Menge Phosphorsäure sich verflüchtigt und also bei dieser Temperatur der Gehalt an Phosphorsäure nach verhältnissmässig kurzer Zeit ein konstanter wird. Der Phosphorsäuregehalt ist also demnach lediglich eine Funktion der Temperatur.

Beim Behandeln der geglühten Gemische von Kobaltphosphat und Kieselsäure mit Salpetersäure wurde beobachtet, dass die Löserückstände immer dann blau gefärbt waren, wenn die Gemische auf 1000° und noch höhere Temperatur erhitzt worden waren. Die Intensität der Blaufärbung war umso grösser, je höher die Erhitzungstemperatur gewesen war, so zwar, dass der Rückstand der auf 1000° erhitzten Substanz einen kaum bemerkbaren blauen Stich zeigte, während bei 1400° die Blaufärbung sehr deutlich (hellblau) auftrat. Dieser Umstand machte es wahrscheinlich, dass in den Rückständen Kobalt in einer in Salpetersäure unlöslichen Form enthalten war. Das Kobaltsilikat selbst, welches aus dem Phosphat entsteht, ist bei andauerndem Erhitzen in Salpetersäure löslich. Wenn trotzdem in dem Rückstand nach der Behandlung mit Salpetersäure noch Kobalt vorhanden war, so musste dasselbe in irgend einer besonderen Bindung vorhanden sein. Die Untersuchung erwies,

dass dies tatsächlich der Fall ist, dass nämlich Kobaltsilicophosphat[1]) anwesend ist.

Die Untersuchung dieser Rückstände wurde in folgender Weise ausgeführt: Zunächst wurde die blaugefärbte Substanz mit Kalium-Natriumkarbonat im Platintiegel aufgeschlossen und die Schmelze mit Wasser ausgekocht; die Kobaltverbindung bleibt dabei ungelöst.

Die Lösung wurde dann mit Salpetersäure zweimal auf dem Wasserbade bis zur Trockene abgedampft, mit verdünnter Salpetersäure aufgenommen, dann mit Ammoniummolybdat versetzt, der Niederschlag gelöst in Ammoniak und mit Magnesiamischung die Phosphorsäure gefällt.

Aus den Analysen war zu ersehen, dass sich von $500^0 - 900^0$ noch kein Phosphorsäure enthaltendes Kobaltsilikat gebildet hatte; es konnte im Rückstand nicht einmal Kobalt nachgewiesen werden. Erst oberhalb 1000^0 bildete sich Kobaltsilicophosphat, jedoch nur in geringen Mengen; der Rückstand ist sehr schwach gefärbt. Bei 1200^0 bildet das Glühprodukt eine feste zusammenhängende Masse. Neben grösseren Mengen Kobaltsilikat konnte etwas Phosphorsäure nachgewiesen werden.

Bei 1400^0 ist die Kieselsäure deutlich blau gefärbt. Bei Anwendung der doppelten Menge von Kobaltphosphat und Kieselsäure liess sich die Anwesenheit von Phosphorsäure und zwar als Ammoniummagnesiumphosphat gut nachweisen. Die Phosphorsäuremenge betrug noch nicht $0{,}5\% \cdot P_2O_5$.

Anschliessend an die Untersuchung über die Flüchtigkeit der Phosphorsäure bei Gegenwart von Kieselsäure untersuchte ich das Verhalten des Magnesiumpyrophosphats bei verschiedenen Glühtemperaturen bis 1000^0 und zwar hauptsächlich aus dem Grunde, um die vorhergehenden Phosphorsäurebestimmungen zu kontrolieren.

Es wurde in der Weise vorgegangen, dass man Magnesiumpyrophosphat (aus $Mg\,NH_4\,PO_4\,6\,aq.$) auf Temperaturen bis 1000^0 erhitzte und zwar nach dem Erhitzen auf 700^0, 800^0, 900^0 und 1000^0 zur Wägung brachte.

[1]) Silicophosphorsäure wurde von Sky (Handwörterbuch der Chemie Band 6 pag. 786) durch Schmelzen von Kieselsäure oder Silikaten mit Soda und phosphorsaurem Natrium erhalten.

Bis zu 900° wurde überhaupt kein merkbarer Gewichtsverlust beobachtet. Nach einhalbstündigem Erhitzen auf 1000° konnte ein Gewichtsverlust von 0,04% (bezogen auf die angewandte Menge des Magnesiumpyrophosphat) konstatiert werden. Bei Phosphorsäurebestimmungen werden auf dem Gebläse aber niemals höhere Temperaturen als höchstens 800° erreicht, und es ist deshalb vollkommen ausgeschlossen, dass durch den Glühprozess bei der Bestimmung ein Fehler unterläuft. Bemerkt muss noch werden, dass das Platinschiffchen, in welchem das Phosphat geglüht wurde, vorher mehrmals längere Zeit auf 1400° erhitzt worden war, so dass man in jeder Beziehung überzeugt sein konnte, dass es sich in einem kohlenstoffreien Raum, wie er im elektrischen Widerstandofen vorhanden ist, nicht mehr verändern kann.

B. Titan-Wolfram-Uran etc. haltige Farben.

Da die Titansäure grosse Aehnlichkeit mit Kieselsäure besitzt, so versuchte ich weiterhin Farben herzustellen, deren Zusammensetzung den Titanaten entspricht. Ich stellte zunächst:

1. ein Eisentitanat her, respektive ein Gemenge von Eisenoxyd und Titansäure in dem Verhältnis, in welchem diese Eisentitanat bilden. Dies führte ich auf zweierlei Art aus. Ich glühte 1 gr Eisenoxyd mit 1,5 gr Titansäure im Porzellantiegel vor dem Gebläse, pulverisierte fein und trug das Produkt auf den Scherben auf. Im anderen Falle löste ich die Titansäure in konzentrierter Schwefelsäure auf, ebenso das Eisensalz oder Oxyd, vereinigte beide Lösungen und fällte beide zugleich mit Ammoniak; dadurch wird ein inniges Mischen der Bestandteile bezweckt.

Weitere Versuche wurden mit Gemischen, die einen Ueberschuss von Titansäure enthielten ausgeführt.

Eisen-Titanat erteilt dem Porzellan, in dickerer Schichte aufgetragen, eine rote Farbe, nach der internationalen Farbenskala mit

Orange, Cardinalton 2, 4 h

bezeichnet. Leider ist aber diese Farbe sehr ungleichmässig; sie ist von schwarzen Flecken durchsetzt. Durch ein genau geregeltes Feuer könnte vielleicht ein einheitlicher Ton erzielt werden. Es ist dabei natürlich in erster Linie darauf zu achten, dass keine reduzierenden Gase etc. mit dem Scherben in Berührung kommen. Das Titanat, das durch Fällen mit Ammoniak erhalten wurde, zeigt weniger schwarze Flecken. Mit wachsendem Gehalt an Titansäure wird natürlich der Ton der Farbe immer heller und geht in gelb über. Auch hier macht sich die ausserordentliche Empfindlichkeit des Eisenoxydes in Bezug auf seine Reduzierbarkeit recht störend geltend. Während an einigen Stellen die gelbe Farbe zum Vorschein kommt, geht sie nach der einen Seite in schwarz bis grau über, wahrscheinlich unter Bildung von Eisenoxyduloxyd, andererseits wird das Eisen durch die reduzierenden Einflüsse entfärbt unter Bildung einer Eisenoxydulverbindung.

Wie schon eingangs erwähnt, führte ich Versuche aus, eine gelbe Scharffeuerfarbe herzustellen, da eine solche noch nicht bekannt ist.

2. Da die Cerisalze durch ihre gelbe Farbe ausgezeichnet sind, versuchte ich mit einer Ceriverbindung eine gelbe Farbe zu erzielen. Als Säure, an welche das Cer gebunden sein sollte, konnte die Titansäure verwendet werden, da diese, wenn vollkommen rein, Porzellan nicht färbt. Wie beim Eisentitanat, stellte ich Certitanat (dem Aequivalent entsprechend gemischt) durch Fällen aus schwefelsaurer Lösung her, sowie durch Glühen von Ceriammoniumnitrat mit Titansäure im entsprechenden Verhältnis und zwar auf 2,33 gr Ceriammoniumnitrat 0,5 gr Titansäure.

Ich erhielt mit diesen Titanaten 2 gelbe Farben von schönem Glanz und von grosser Feuerbeständigkeit; das Einbrennen wurde bei einer Temperatur von über 1400° vorgenommen, jedoch war das Gelb etwas ins Braune spielend. Unter sich zeigten sie in der Nuance eine kleine Verschiedenheit.

Braun 11, 33, r und Braun 11, 33 t.

Für weitere Untersuchungen wurde Ceriammoniumnitrat mit Titansäure in verschiedenen Mischungsverhält-

nissen vor dem Gebläse verglüht und auf Porzellanbisquits aufgetragen. Titansäure war hiebei stets im Ueberschuss vorhanden; sie wirkte dann gleichsam als Verdünnungsmittel.

Das Verhältnis

Ceriammoniumnitrat : Titansäure

wurde wie folgt angewendet:

Ceriammoniumnitrat	:	Titansäure
1 gr	:	2 gr
1 gr	:	3,10 gr
1 gr	:	4,80 gr.

Das Verhältnis 1 gr : 3,10 gr erwies sich als das brauchbarste. Man erhielt damit eine im Scharffeuer ungemein beständige gelb leuchtende Farbe, die sich sehr gleichmässig und ohne Flecken zu bilden, auf dem Scherben brennt.

Gelb, Cardinalton 3, 7, u.

3. Sodann wurden weitere Versuche zur Herstellung einer gelben Farbe ausgeführt und zwar unter Anwendung von Manganoxyden im Gemenge mit Titansäure in verschiedenen Mischungsverhältnissen.

Die Resultate hiemit waren auch in diesem Falle recht günstige. Ich verwendete ein inniges Gemenge von 1 Teil Manganoxyduloxyd mit 4 Teilen Titansäure, 1 Teil Zinkoxyd und 1 Teil Cadmiumoxyd.

Diese Mischung auf Porzellan eingebrannt bei der Temperatur des Scharffeuers liefert einen schönen, kräftigen rotgelben Ton. Diese Farbe ist, wie alle Mangan-Titanfarben sehr haltbar, insbesondere zeichnet sie sich dadurch aus, dass sie selbst bei den höchsten Temperaturen des Scharffeuerofens noch nicht im mindestens fliesst.

Orange, Cardinal 2, 4, k.

Bei einem Mischungsverhältnis von 1 Gewichtsteil Manganoxyduloxyd mit 8 Gewichtsteilen Titansäure erhielt ich ein sehr schönes, leuchtendes Gelb. Die Temperatur wurde hier bis auf 1450° gesteigert, ohne dass die Farbe sich zersetzt hätte. Diese Farbe reiht sich in die Farbenskala ein als:

Orange, 2ter Uebergang nach Gelb 2, 6, q.

4 Da die Farbe des Gemenges von Manganoxydul-oxyd mit Titansäure zwischen orange und gelb steht, die des Certitanats aber ein etwas braunstichiges Gelb liefert, so versuchte ich beide zu kombinieren, um einen rein gelben Ton zu erhalten. Ich erhielt so mit Hilfe eines Gemisches von 1 gr Manganoxyduloxyd, 14 gr Titansäure und 1,5 gr Ceriammoniumnitrat, das natürlich zuerst vor dem Gebläse geglüht wurde, eine schöne gelbe Farbe, die sich gleichmässig auf dem Scherben einbrennt und auch sehr glühbeständig ist. Die Farbe wurde in dünner Schicht aufgetragen und trotzdem erhielt man ein intensiv leuchtendes Gelb 3, 7, t.

Bei einem Mischungsverhältnis von 1 Teil Manganoxyduloxyd, 12 Teilen Titansäure und 0,5 Teilen Ceriammoniumnitrat erhielt ich eine orangengelbe Farbe; diese muss, da sie nicht die grosse Deckkraft der oben genannten hat, in dickerer Schichte aufgetragen werden.

Orange, Cardinalton 2, 4, o

Aus diesen Beispielen kann man erkennen, dass man durch Anwendung geeigneter Mischungsverhältnisse alle Zwischentöne von rein gelb, bräunlichgelb und orangegelb erzielen kann.

Um die Nuance der erhaltenen gelben Farben noch weiter zu verändern, wurden nunmehr Versuche angestellt mit Anwendung von Wolframsäure an Stelle von Titansäure.

5. Wolframsaures Cer.

Dieses Salz wurde durch Fällen einer heissen Lösung von wolframsaurem Natrium mit einer neutralen Ceriammoniumnitratlösung erhalten. Der Niederschlag wurde filtriert und geglüht. Auf den Scherben aufgetragen erhielt man damit eine blaugrüne Farbe.

Blaugrün, Cardinal 6, 16, r.

Die Wolframsäure liefert demnach bei einer Temperatur von mehr als 1300° keine gelbe Porzellanfarbe, wie erwartet wurde; die Ursache hievon scheint wohl darin zu suchen zu sein, dass das aus dem Ceriammoniumnitrat bei höherer Temperatur sich bildende Cerdioxyd, in Anwesenheit der ziemlich leicht veränderlichen Wolframsäure Sauerstoff ab-

gibt, wobei die Wolframsäure in das blaue $W_2 O_5$ übergeht. Das nicht veränderte Cerdioxyd, welches natürlich gelb färbt, modifiziert diesen blauen Ton in blaugrün

6. Neodymwolframat.

Dieses Neodymwolframat wurde durch Fällen einer heissen Lösung von Neodymmagnesiumnitrat mit wolframsaurem Natrium unter Zugabe etlicher Tropfen Ammoniak erhalten; der Niederschlag sodann gut ausgewaschen und geglüht.

Die Farbe, welche man damit auf Porzellan im Scharffeuer erhielt, war ein blaustichiges Rot, jedoch konnte eine gleichmässige Flächenfärbung damit nicht erzielt werden.

In der internationalen Farbenskala bezeichnet mit

Purpurgrau 14, 41, ne.

7. Cermolybdat.

Weiterhin wurde molybdänsaures Cer in Bezug auf seine Färbewirkung untersucht.

Hierzu wurden 5 gr Ammoniummolybdat mit 7 gr Ceriammoniumnitrat gut vermischt und vor dem Gebläse geglüht; anfangs fand eine starke Verflüchtigung von Molybdänsäure statt, indessen hörte diese Erscheinung bald auf. Es resultierte eine dunkle Masse, die, fein pulverisiert, auf dem Scherben aufgetragen, denselben nach dem Brennen eine schöne hellblaue Farbe erteilte.

Blau 7, 20, n Uebergang nach violet.

Die Molybdänsäure geht beim Glühen nur zum Teile flüchtig.

8. Ceruranat.

Zu den anorganischen Substanzen, welche auch in der Hitze eine charakteristische Färbung besitzen, gehört bekanntlich auch die Uransäure; diese sowohl, als auch ihre Salze zeichnen sich durch schöne Färbungen aus, und es war daher nicht unmöglich, dass auch das uransaure Cer, resp. eine Mischung, welche Cerdioxyd und Uransäure in dem Verhältnis dieser Verbindung enthielt, eine Farbe liefern könnte, welche die Temperatur des Scharffeuers aushält.

Uranoxyde werden schon lange Zeit in der Porzellanmalerei verwendet, insbesondere eignen sie sich zur Herstellung schwarzgrauer und dunkelbrauner Töne und dienen deshalb zum Uebertragen von Photographien auf Porzellan. Die beliebten Delfter-Waren sind fast alle — soweit sie schwarz sind — mit Hilfe von Uranoxydul hergestellt. Man mischte deshalb 3 gr Ceriammoniumnitrat innig mit 4 gr Uranylnitrat, nachdem die beiden Substanzen fein pulverisiert waren und glühte dieses Gemenge vor dem Gebläse. Uranylnitrat wurde angewandt, um festzustellen, ob bei Anwesenheit von Cerdioxyd und unter dem oxydierenden Einfluss von Salpetersäuregasen eine Oxydation zu gelber Uransäure stattfinden würde. Uransäure und vor allem uransaures Natrium ($Na_2 Ur_2 O_7$), welches als Urangelb im Handel ist, dienen ebenfalls zum Färben von Glas (Uranglas) und zur Erzeugung gelber **Oberglassurfarben** auf Weichporzellan.

Das nach dem Glühen fein pulverisierte Produkt erteilte dem Scherben eine schöne gleichmässige schwarzgraue Farbe.

Neutralgrau a—c.

Dieser Versuch zeigt also, dass sich keine Verbindung von Cerdioxyd mit Uransäure bildet, sondern Uranoxydul neben Cerdioxyd bei den hohen Temperaturen des Scharffeuers vorhanden ist.

Dasselbe Uranat wurde ausserdem durch Fällen der heissen Lösung von Ceriammoniumnitrat und Uranylnitrat mit Ammoniak hergestellt. Der Niederschlag wurde filtriert, geglüht und eingebrannt. Man erhielt eine schwarzgraue Farbe mit einem Stich ins Grüne. Auch in diesem Fall sieht man wieder recht deutlich, dass es bei Porzellanfarben auf die Art der Herstellung derselben sehr ankommt. Obwohl die Mengenverhältnisse der Bestandteile in beiden Fällen die gleichen waren, ist der Ton der Farbe ein anderer.

Wie bekannt, färbt Chromoxyd den Scherben grün. Um verschiedene Nuancen des Grün zu erhalten, stellte ich Chromate solcher Basen her, die für sich allein schon den Scherben färben. Ich verwendete hiezu Neodym- und Cerchromat. Ausserdem wurde noch Lanthanchromat verwendet,

wobei erwartet wurde, dass das an sich nicht färbende Lanthanoxyd die grüne Chromfarbe in irgend einer Weise beeinflusst

Bei der hohen Temperatur des Scharffeuers wird natürlich das Chromat zersetzt unter Bildung von grünem Chromoxyd, dem Oxyd der betreffenden Base und Sauerstoff. Man verglüht daher am besten die Chromate vor ihrer Verwendung, um Blasenbildung zu vermeiden. Auf diese Weise wurden verschiedene Nuancen von Grün erhalten.

9. Neodymchromat.

Dieses Salz erhält man bei Einwirkung von Kaliumchromat auf eine Neodymnitratlösung oder eine saure Chromatlösung[1]) dieses Metalls. Es wird beim Glühen auf dem Gebläse schmutziggrün. Die Zusammensetzung des Neodymchromats war folgende:

$Nd_2 O_3$	53,55% . . .	0,1608 . . .	2,05
$Cr O_3$	30,98% . . .	0,3098 . . .	3,96
$K_2 O$	7,36% . . .	0,0783 . . .	1,00
$H_2 O$	8,22% . . .	0,4567 . . .	5,83
	100,11%		

Demnach ist die Formel dieses basischen Salzes annähernd:

$$K_2 (Cr O_4) \cdot Nd_2 (Cr O_4)_3 \cdot Nd_2 O_3 \cdot 6 H_2 O.$$

Der Scherben wird damit gleichmässig graugrün gefärbt.

10. Lanthanchromat.

Dieses schön gelb gefärbte Salz wird in derselben Weise hergestellt, wie das Neodymchromat.

Das Lanthan wirkt so auf den Ton der Farbe ein, dass damit ein helles, gleichmässiges und beständiges Graugrün zustande kommt.

Die Cerisalze sind gelb gefärbt. Bei Anwendung eines Cerichromats hoffte ich so ein helles Grün zu erhalten.

Mit Hilfe dieser Farbe erhielt ich auf Porzellan eine gelbgrüne Nuance.

Grün: 13, 37 l

Diese ziemlich unschöne Farbe ist zu leicht schmelzbar, als dass sie für Hartporzellan brauchbar wäre.

[1]) Muthmann & Böhm, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, Band 33 pag. 42—49.

II. Teil.

Untersuchung der Spektren einiger seltenen Erden

insbesondere der Reflexionsspektren ihrer Phosphate.

A. Untersuchung verschiedener Neodymspektren.

Gladstone[1]) fand gegen Mitte des vorigen Jahrhunderts, als er die optischen Eigenschaften schwefelsaurer, salzsaurer und salpetersaurer Didymlösungen untersuchte, dass die salpetersaure Lösung alle violeten Strahlen absorbiert, die salzsaure und schwefelsaure Lösung aber nicht. Diese Lösungen hatten aber die gemeinsame Eigenschaft, dass sie im Spektrum 2 schwarze Linien zeigten auf hellem Grunde. Der eine Streifen befindet sich in Gelb, der andere in Grün.

1862 fand Erdmann[2]) 7 Banden im Didymspektrum; er fand zuerst die 3 Absorptionsbanden des Praseodyms In demselben Jahre untersuchte N. Rood[3]) das Spektrum einer konzentrierten Didymnitratlösung und fand 12 Linien.

---

[1]) J. H. Gladstone, Quartal-Journal of the Chemic Soc. X Nr. 39, pag. 219; Journal für praktische Chemie 1858 – 1873, pag 380. Ueber Erkennung des Didyms,

[2]) Nachschrift im Journal für praktische Chemie 1862, Band 85, pag. 394—395.

[3]) N. Rood, Sill. Am. J. (2) 34, 189. — Pogg. Ann. 117, 350.

1866 fanden Bahr und Bunsen[1]), dass geglühte Erbin- oder Didymerde im reflektierten Sonnenlichte, oder mit einer anderen Lichtquelle beleuchtet, in dem continuirlichen Spektrum schwarze Streifen erzeugen. Sie untersuchten hierbei den Einfluss des Aggregatzustandes der Didymverbindungen auf das Spektrum.

1868 stellte Zschiesche[2]) fest, dass $^1/_{2800}$ Didymoxyd in einer 17 cm langen Schicht noch eine Linie zur Beobachtung lasse.

Erk[3]) stellte fest, dass bei grosser Verdünnung nur noch die beiden Streifen in Gelb und Grün zu erkennen sind.

1875 gab Bührig[4]) an, in welcher Verdünnung Didym noch nachzuweisen ist.

1886 erbrachte Bailey[5]) den Nachweis, dass die Gegenwart fremder Erden das Spektrum verändert. Späterhin bewiesen Laurence Smith und Lecoq de Boisbandran[6]), dass neutrale salzsaure und salpetersaure Salze dasselbe Spektrum geben, dass jedoch die Anwesenheit von freier Säure das Spektrum ziemlich stark verändert.

Dies hatte schon Bunsen[7]) beobachtet, der die Ansicht vertrat, dass sich die Streifen mit wachsendem Molekulargewicht des Säureradikales nach rechts verschieben.

Muthmann und Stützel[8]) zeigten, dass die Verschiebung nicht vom Molekulargewicht der wasserfreien Salze abhängig ist.

Hartley[9]) untersuchte den Einfluss der Wärme auf das Spektrum.

Auer von Welsbach[10]) bewies 1885, dass das Didym aus zwei Elementen besteht, dem Neodym und dem Praseodym. Er gab eine Zeichnung des Absorptionsspektrums

[1]) Bahr und Bunsen, Ann. der Chemie und Physik 135, 194 Journal für praktische Chemie 94, 303.
[2]) Zschiesche Journal für prakt. Chem. 104, 174.
[3]) C. Erk, Zeitschrift chem. N. F. 7, 100.
[4]) Heinrich Bührig, Journal für prakt. Chemie 12, 209.
[5]) C. Bailey, Berichte 21, 1 — pag. 1520.
[6]) Laurence Smith und Lecoq de Boisbandran, Compt. rend. 88, 1167.
[7]) Annalen der Physik und Chemie 128, 100.
[8]) Muthmann und Stützel, Bericht 1899; Band 3 pag. 2661.
[9]) Hartley, Berichte 7, 740.
[10]) Auer von Welsbach, Monatshefte für Chemie Bd. 6, 477.

des Neodyms, jedoch ohne Angabe der Wellenlänge. Forsling[1]) stellte die Wellenlängen der zum Neodym gehörigen Streifen fest.

William Crookes[2]) erhielt durch andere Trennungsmethoden Substanzen mit teilweis anderen Absorptionsspektren.

Becquerel[3]) untersuchte die Reflexionsspektren von Didymoxyd, das auf verschiedene Art hergestellt wurde, sodann die Absorptionsspektren eines Krystalls eines Didymsalzes und seiner Auflösung im Wasser, sowie das Verhalten verschiedener Spektren von gewissen Didymsalzen bei verschiedenen Temperaturen.

In demselben Jahre, in welchem W. Crookes seine Arbeit über die Spektren der Didymcomponenten veröffentlichte, erschien eine Abhandlung von L. F. Nilson und Gerhard Krüss[4]). Das Resultat ihrer Forschung war, dass das Didym aus wenigstens 10 Elementen bestehe; sie zogen diese Schlussfolgerung aus der Beobachtung der Intensität der Banden einer grossen Zahl von Lösungen, welche aus verschiedenen Mineralien hergestellt worden waren.

Diese Behauptung wurde von vielen Seiten bestritten und darf gegenwärtig als völlig unrichtig und unbegründet betrachtet werden. Krüss und Nilson haben vor allem nicht die Möglichkeit der Coincidenz von zwei oder mehreren Banden in Erwägung gezogen; gerade bei den seltenen Erden mit ihren zahlreichen Absorptionsbanden findet nun aber ein derartiges Zusammenfallen der Banden bei etwas grösserer Konzentration der Lösungen leicht statt.

Die Absorptionsbanden sind natürlich umso breiter, je konzentrierter die Lösung ist und es ist oft reichlich Raum in dem breiten schwarzen Feld einer Bande zum Verschwinden und Unsichtbarwerden des Absorptionsstreifens eines anderen gleichzeitig anwesenden Elementes vor-

[1]) Forsling: Bihang till. kongl. swenska Veltenskaps. Akademiens Handlingar 18, 1 Nr. IV und Nr. X.

[2]) William Crookes, Chem. News. 54, 127, 1886.

[3]) Becquerel, Annales de Chemie 1888, 14 pag. 247. Comptes rendus 104 (1887) 777 und 1691.

[4]) Krüss und Nilson: Berichte 20, 2134—2171.

handen, welches ebenfalls ein Absorptionsspektrum gibt. Auf diese Verhältnisse hat später Schottländer[1]) klar und deutlich hingewiesen, wenngleich auch dieser Forscher durch irrige ältere Literaturausgaben im Neodym, welches er in ausserordentlicher Reinheit herstellte, noch ein fremdes Element (x=λ 475, o) annahm. Das Schottländer'sche Neodym war auch vollkommen frei von Samarium, dem nächsten Verwandten des Neodyms. Dieses Element, welches gelbgefärbte Salze liefert, wurde im Jahre 1878 von Delafontaine entdeckt.

1891 machte H. Haitinger[2]) darauf aufmerksam, dass Neodymaluminiumoxyd, sowie Neodymmagnesiumoxyd im reflektierten Tageslicht charakteristische Spektren zeigen.

A. Waegner[3]) beobachtete 1903, dass bei Zugabe von überschüssiger Phosphorsäure zu einer Didymsalzlösung man ein Spektrum erhält, das auffallend von dem Absorptionsspektrum der wässerigen neutralen Lösung des Chlorids abweicht (Tafel). Im darauffolgendem Jahre[4]) (1904) beobachtete er, dass Neodymoxyd, je nach der Art der Herstellung bei niederer oder höherer Temperatur, ein verschiedenes Spektrum zeigt. — Da sich nun gelegentlich der Untersuchung des Neodym- und Praseodymphosphats zeigte, dass diese Salze, auf Porzellan eingebrannt, sich durch ein charakteristisches, scharfes Reflexionsspektrum auszeichneten, so wurde dasselbe genau durchgemessen. Im Zusammenhang damit erschien es auch wünschenswert, verschiedene andere Spektren und deren Veränderungen unter dem Einfluss verschiedener Zusätze zu untersuchen; es erschien dies umsomehr von Wert, weil mir Herr Professor Muthmann zu diesem Zweck eine Reihe ganz besonders reiner Präparate zur Verfügung stellte.

---

[1]) Schottländer, Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft 25, 379—382.

[2]) Haitinger, Monatsheft für Chemie 12, 1891, 362.

[3]) A. Waegner, Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft 36, (1903) 3055.

[4]) A. Waegner, Zeitschrift f. anorg. Chemie 1904, Bd. 42 pag. 122.

1. Neodymchlorid und Neodymnitrat. Absorptionsspektrum.

Zunächst wurde das Verhalten des Absorptionsspektrums der salpetersauren Lösung gegenüber der salzsauren Lösung untersucht.

Deshalb wurde 1,1 gr Neodymoxyd, das man durch Glühen des Oxalates erhielt, in überschüssiger Salpetersäure resp. HCl gelöst und beide Lösungen bis auf 20 ccm verdünnt

Die Absorptionsbanden des Chlorides und Nitrates finden sich in der folgenden Tabelle vor; zum Vergleich wurden auch die von Forsling beobachteten Banden angeführt. Siehe Tafel 1 Nr. 1 und Nr. 2.

Neodym-Chlorid			Neodym-Nitrat in Salpetersäure	
Forsling	Verfasser			
λ 689,2	λ 689,1	schwach	λ —	
679,8	680,0	sehr schwach	—	
672,0	672,0	» »	**670,1**	äusserst schwach
636,0	636,0	schwach	—	
628,5	628,0	»	—	
625,0	625,0	»	**622,0**	sehr schwach
621,5	621,5	sehr schwach	**619,5**	» »
583,4	583,5	sehr stark	**585,4**	sehr stark
580,8	580,8	stark	581,1	stark
578,5	579,0	»	—	
575,4	—	schwach	—	
573,3	573,1	sehr stark	573,5	sehr stark
571,6	571,3	» »	571,3	schwach
532,3	532,3	schwach	{ 533,3 schwache Bande { 531,0 Maximum nicht sichtbar	
525,4	525,6	stark, verschwommen	**524,3**	stark
521,6	521,6	schwach	521,2	
520,5	520,5	stark	—	
512,0	512,0	»	**513,7**	stark
511,0	—	schwach	—	
508,9	508,8	»	509,4	schwach
474,5	474,5	sehr stark	474,8	sehr stark
—	469,2	sehr schwach	468,5	schwach
459,5	459,6	schwach	461,0	»
434,0	433,9	schwach, verschwomm.	434,0	sehr schwach
432,5	432,5	schwach	432,6	» »
427,3	427,3	»	427,5	» » > 432,6.
380,6	—	schwach	—	
380,0	—	»	—	

Im allgemeinen ist das Spektrum des Neodymchlorides schärfer als das des Neodymnitrats; bei letzterem sind die Ränder der Banden meist verschwommen, und es ist deshalb bei spektroskopischen Untersuchungen die salzsaure Lösung der salpetersauren vorzuziehen. Da das Spektrum der Nitratlösung etwas unscharf ist, so entziehen sich manche Linien der Beobachtung, während sie in der salzsauren Lösung bei starker Verdünnung noch deutlich bemerkt werden können.

Die Banden:

λ 689,1; λ 680,0; λ 638,0; λ 579,0; λ 520,5,

die im Spektrum der salzsauren Lösung noch deutlich zu beobachten sind, sind in der sauren Nitratlösung nicht bemerkbar.

Die Bande λ 690,0—λ 662,0 der Neodymchloridlösung, die äusserst schwach und verschwommen ist und deren stärkste Bande man bei λ 672,0 findet, ist beim Nitrat kaum beobachtbar. Ein Maximum ist bei ungefähr λ 670,1 zu sehen.

Die Bande λ 636,0—λ 615,0 des Spektrum der Chloridlösung ist bei der Nitratlösung etwas nach blau verschoben. λ 625,0 (Chlorid) entspricht λ 622,0 (Nitrat); λ 521,5 entspricht λ 619,5.

Diese Bande ist in der Nitratlösung auch nur äusserst schwer zu beobachten.

Bande λ 589,0—λ 571,0 der Chloridlösung ist auch beim Nitrate scharf. Es zeigt sich hier eine kleine Verschiebung nach dem roten Ende hin.

λ 583,5 der Chloridlösung entspricht λ 585,4; λ 580,8 entspricht λ 581,1; λ 573,1 ist bei der Nitratlösung bei λ 573,5 zu beobachten; λ 525,6 des Chlorids entspricht λ 524,3 des Nitrats.

Die Bande λ 514,6—λ 508,7 hat ihr Maximum bei λ 512,0. Im Spektrum der Nitratlösung zeigt sich eine Verschiebung nach dem roten Ende hin, das Maximum der entsprechenden Bande findet sich hier bei λ 513,7.

Nach dem violetten Teil des Spektrums hin ist keine weitere Verschiedenheit zu bemerken.

Es ist noch anzugeben, dass das Spektrum einer mit Salzsäure angesäuerten Chloridlösung kaum von dem einer neutralen Chloridlösung verschieden ist; mit dem blosen Auge sind wenigstens keine Unterschiede bemerkbar. Auch eine neutrale Nitratlösung unterscheidet sich nicht wesentlich vom Chlorid. Enthält aber die Nitratlösung freie Salpetersäure, so finden ziemlich starke Veränderungen des Spektrums statt.

2. Einfluss der Phosphorsäure auf die Absorptionsspektren des Neodyms.

Waegner[1]) beobachtete, dass eine mit Phosphorsäure versetzte Didymsalzlösung ein anderes Spektrum gibt, als das Didym allein. Bei der Untersuchung über den Einfluss der Phosphorsäure auf das Absorptionsspektrum eines Neodymsalzes ging ich in der Weise vor, dass ich eine bestimmte Gewichtsmenge Neodymoxyd in Salzsäure löste und konzentrierte Phosphorsäure zugab.

Um die Veränderungen, die hierbei auftreten, übersichtlich darzustellen, wurden in der folgenden Tabelle das Absorptionsspektrum der Chloridlösung neben jenes der Phosphorsäure enthaltenden Lösung gestellt. Die Neodymlösung war 15%ig und mit der Hälfte ihres Volumens konzentrierter Phosphorsäure versetzt. Siehe Tafel 1 Nr. 3.

Neodymchlorid in Salzsäure		Neodymchlorid mit Phosphorsäure	
λ 689,1	schwach	λ **685,5**	sehr schwach
679,8	sehr schwach	**677,9**	» »
672,0	» »	670,5	» »
636,0	schwach	—	
628,5	»	—	
625,0	»	—	
621,5	sehr schwach	—	
583,4	sehr stark	**585,0**	stark
580,8	stark	**582,5**	sehr stark
579,0	»	579,0	stark
573,1	sehr stark	573,6	sehr stark
571,3	» »	571,8	stark

[1]) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1903 pag. 3055.

Neodymchlorid in Salzsäure		Neodymchlorid mit Phosphorsäure		
λ 532,3	schwach	λ 532,0	schwach, gut sichtbar	
525,6	stark	**524,5**	schwach	
521,6	schwach	**522,5**	**sehr stark**	
520,5	stark	**521,5**	sehr schwach	Diff. Absorption 514–510 Maxima
512,0	»	511,5	stark	
—		510,0	schwach	
508,8	schwach	—		
474,5	sehr stark	—		
469,2	sehr schwach	470,0	stark	
459,6	schwach	459,0	schwach	
433,9	schwach, verschwommen	—	Gesichtsfeld dunkel.	
432,5	schwach	—		
427,3	»	—		

Vergleicht man die beiden Spektren mit einander, so ist zunächst zu erwähnen, dass in den phosphorsäurehaltigen Lösungen einige Streifen nicht zu beobachten sind, die aber in der salzsauren Lösung deutlich erscheinen, es sind dies Streifen mit den Wellenlängen.

λ 636,0; λ 628,5; λ 625,0; λ 621,5; λ 508,8; λ 474,5; dann die Streifen im Violett mit den Wellenlängen λ 433,9; λ 432,5; λ 427,3.

Wie weiterhin zu ersehen ist, sind auch ziemlich starke Verschiebungen eingetreten.

Im Rot macht sich eine Verschiebung nach Blau hin bemerkbar.

λ 689,1 der Neodymchloridlösung entspricht λ 685,5 der phosphorsäurehaltigen Lösung; dann λ 679,8 entspricht λ 677,3.

Im Gelb entspricht λ 583,4 der Chloridlösung λ 585,0, dann 580,8 dem Streifen mit der Wellenlänge λ 582,5.

Auch im Grün ist eine Verschiedenheit zu bemerken.

λ 525,6 der Chloridlösung entspricht λ 524,5
λ 521,6 » » » λ 522,5
λ 520,5 » » » λ 521,5

In der Phosphorsäure enthaltenden Lösung ist eine Bande mit der Wellenlänge λ 514,0—λ 510,0; neben dem Maximum λ 511,5 zeigt sich ein zweites λ 510,0, das jedoch sehr unscharf ist. Dieser Streifen ist in der Chloridlösung

nicht zu beobachten. Diese Wellenlänge entspricht in dem Forsling'schen Spektrum der Wellenlänge λ 511,0; diese Bande konnte ich in der Chloridlösung jedoch nicht beobachten. Im violetten Teile des Spektrums der Phosphorsäurelösung ist keine Verschiebung eingetreten; es ist dieser Teil sehr lichtschwach und deshalb sind auch wahrscheinlich darin vorhandene Banden nicht zu sehen.

Bezüglich der Intensität der einzelnen Banden ist häufig eine Umkehrung zu beobachten: Die Banden λ 525,6 und λ 520,5 des Chlorides sind stark, während die entsprechenden Banden der Phosphorsäurelösung λ 524,5 und λ 521,5 schwach, bezw. sehr schwach sind; umgekehrt ist λ 521,6 und λ 469,2 des Chlorides schwach, die zugehörigen Banden des Phosphates λ 522,5 und λ 470,2 sehr stark bezw. stark.

3. Ueber das Verhalten des Absorptionsspektrums von Neodymoxyd in einer Lösung von Kaliumkarbonat.

Muthmann und Stützel[1]) beobachteten, dass sich Neodymoxyd in einer vollständig gesättigten Lösung von Kaliumkarbonat auflöst. Diese Lösung zeigt ein Absorptions-Spektrum, das von dem der Chloridlösung vollständig verschieden ist.

Da mir, wie schon bemerkt, vollständig reines Neodymoxyd zur Verfügung stand und eine Zusammenstellung sämtlicher im Spektrum vorkommender Linien nicht vorhanden ist, führte ich eine genaue Messung dieses Spektrums aus.

Um sich ein deutliches Bild dieses Spektrums machen zu können, wurden in der folgenden Tabelle die Banden des Chlorides neben jene der Karbonatlösung gestellt.

Siehe Tafel 2 Nr. 4.

[1]) Muthmann und Stützel: Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1899, Bd. 3 pag. 2661.

Neodymchlorid in Salzsäure		Neodymoxyd in Kaliumkarbonat		
λ 689,1	schwach	λ 686,5	schwach	
—		681,6	sehr schwach	
679,8	sehr schwach	679,0	» »	
672,0	» »	669,4	» » > 679,0	
636,0	schwach	649,0	äusserst schwach	kaum wahrnehmbar
628,5	»	—		
625,0	»	—		
621,5	sehr schwach	618,0	äusserst schwach	
—		600,3	schwach	
583,4	sehr stark	585,6	sehr stark	
580,3	stark	583,0	stark	
579,0	»	—		
573,1	sehr stark	574,0	sehr stark	
571,3	» »	572,0	» »	
532,3	schwach	538,0	sehr schwach	
525,6	stark	525,0	sehr stark	
521,6	schwach	523,0	sehr schwach	
520,5	stark	—	— —	
512,0	»	514,6	stark	
508,8	schwach	510,0	schwach	
474,5	sehr stark	476,0	schwach	
469,2	sehr schwach	466,0	äusserst unscharf	
459,6	schwach	455,3		
433,9	schwach, verschwommen	—	Gesichtsfeld dunkel.	
432,5	schwach	—		
427,3	»	—		

Die Farbe der Karbonatlösung ist nicht rot, sondern blau. Der Grund hievon ist, wie Muthmann und Stützel schon angaben, darin zu finden, dass die Intensität im gelben Teile des Spektrums stark zugenommen hat, jedoch im blauen Teile des Spektrums abnimmt.

Vergleicht man diese beiden Absorptionsspektren miteinander, so sieht man, dass hier ganz bedeutende Unterschiede zu beobachten sind. Wie bei den anderen Spektren, so sind auch hier manche Linien nicht sichtbar, die man bei der Chloridlösung wahrnehmen kann. Dies trifft zu bei den Banden mit den Wellenlängen λ 636,0; λ 628,0; λ 625,0; λ 621,0; λ 579,0; λ 520,5; dann bei den Banden (im Violett) λ 433,9; λ 432,5; λ 427,3. Andererseits sind in der Kaliumkarbonatlösung Banden, die mit solchen der

Chloridlösung nicht zur Deckung gebracht werden können, vorhanden.

Dies ist: λ 681,6; λ 600,3.

Im roten Teile des Spektrums ist eine Verschiebung nach Grün zu beobachten.

So entspricht:

λ 689,1 der Chloridlösung, λ 686,5 d. phosphorsäurehalt. Lösg.
λ 679,8 » » λ 679,0 » » » »
λ 672,0 » » λ 669,4 » » » »

Die breite Bande λ 649,0—λ 618,0 ist äusserst schwach und kaum wahrnehmbar, Ein Maximum konnte deshalb auch nicht konstatiert werden.

Die Banden λ 636,0; λ 628,5; λ 625,0 und λ 621,5, die in der Chloridlösung innerhalb des Raumes zwischen λ 649,0 und λ 618,0 gefunden wurden, sind also in der Phosphorsäure enthaltenden Lösung nicht zu konstatieren.

Die breite und starke Bande, die in der Chloridlösung die Wellenlängen λ 590,0—λ 571,0 besitzt, zeigt eine ziemlich starke Abweichung von der Karbonatlösung. Es ist eine Verschiebung nach dem gelben Teile zu beobachten.

λ 583,4 der Chloridlösung entspricht λ 585,6 des Karbonates.
λ 580,8 » » » λ 583,0 » »
λ 573,1 » » » λ 574,0 » »
λ 571,3 » » » λ 572,0 » »

Eine grosse Abweichung zeigt die Bande, die in der Chloridlösung die Wellenlänge λ 532,8 besitzt; die ihr entsprechende Bande in der Karbonatlösung ist bei λ 538,0 zu suchen. Auch nach dem blauen Teile des Spektrums hin ist der Unterschied ein ziemlich bedeutender. Es entspricht λ 521,6 in der Chloridlösung λ 523,0 des Karbonates.

In der Chloridlösung λ 512,0 ist beim Karbonat λ 514,6
» » » λ 508,0 » » » λ 510,0
» » » λ 474,5 » » » λ 476,0

Im blauen und violetten Teile des Spektrums ist das Gesichtsfeld stark verdunkelt. Es ist hier noch eine Bande zu bestimmen, bei der man aber kein Maximum mehr erkennen kann. Diese Bande entspricht ungefähr den Wellen-

längen λ 466,0—λ 455,3 Die den Banden λ 469,2; λ 459,6; λ 433,9; λ 432,5; λ 427,3 der Chloridlösung entsprechenden der Karbonatlösung entziehen sich der Beobachtung.

Allgemein ist also zu sagen, dass die Absorptionsspektren der Chlorid- und Karbonatlösung sehr von einander verschieden sind.

4. Reflexionsspektrum von Neodymphosphat

Becquerel[1]) beobachtete, dass die Didymsalze je nach den Temperaturen, bei denen sie erhitzt wurden, ein verschiedenes Reflexionsspektrum gaben A. Waegner[2]) führte Versuche mit Neodymoxyd aus, das im Sauerstoffstrome und an der Luft geglüht wurde und er bestimmte hievon die Reflexionsspektren; diese zeigten, je nach der Art des Glühens, grosse Abweichungen von einander; dann bestimmte er noch die Reflexionsspektren von Neodymoxyd, das auf verschiedene Art, nämlich aus Hydroxyd, Nitrat und Oxalat hergestellt wurde. Auch hier zeigten sich starke Abweichungen. Waegner[3]) untersuchte auch das Reflexionsspektrum von Didymorthophosphat und stellte hiebei Abweichungen vom gewöhnlichen Didymspektrum fest.

Im folgenden untersuchte ich das Reflexionsspektrum von Neodymphosphat.

Wenn man Neodymphosphat ausglüht, fein pulverisiert, auf den Porzellanscherben aufträgt und im Scharffeuer brennt, so erhält man, wie wir im ersten Teile dieses Berichtes sahen, eine beständige Unterglasurfarbe. Da die Lichtstrahlen an der Oberfläche eines solchen gebrannten Stückes stark reflektiert werden, konnte man damit ein scharfes Reflexionsspektrum des Phosphats erhalten.

Waegner[4]) hat die Reflexionsspektren des Didymphosphates in der Weise beobachtet, dass er die Substanz zwischen zwei Objektträger einspannte und darauf Licht fallen liess, welches reflektiert wurde und in den Spektral-

[1]) Becquerel Annales de Chemie 1888, 14 pag. 267.
[2]) Waegner Zeitschrift für anorgan. Chemie Band 42 pag. 122.
[3]) Waegner Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft 1903, 3055.
[4]) Waegner Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1903 Band 3 pag. 3055.

aparat gelangte. Es ist einleuchtend, dass man auf diese Weise nicht völlig frei ist von dem Einfluss des reinen Absorptionspsektrums, denn das pulverförmige Phosphat lässt immerhin noch etwas Licht durch, welches erst an anderen Partikeln reflektiert wird. Bei Verwendung auf Porzellan eingebrannten Phosphats ist man natürlich von diesem Missstand frei.

In der folgenden Tabelle wurde das Spektrum der Chloridlösung mit dem Reflexionsspektrum in übersichtlicher Weise zusammengestellt.

Zum weiteren Vergleiche wurde das Absorptionsspektrum der phosphorsäurehaltigen Lösung, sowie die entsprechenden Wellenlängen des Reflexionsspektrums eines Didymphosphats nach Waegner angeschlossen.

Siehe Tafel 2 Nr. 5.

Neodymchlorid in Salzsäure		Waegner Reflexionsspektrum von Neodymphosphat		Neodymphosphat Reflexionsspektrum (Verfasser)		Neodymchlorid mit Phosphorsäure	
λ 689,1	schwach	λ —		λ		λ 685,4	sehr schwach
679,8	sehr schwach	—		—		677,3	» »
672,0	» »	—		—		670,5	» »
636,0	schwach	—		—		—	
628,5	»	—		628,1	sehr schwach	—	
625,0	»	—		—		—	
621,5	sehr schwach	—		622,0 616,0	schwach äusserst sckwach	—	
—		596,5	kaum sichtbar	596,0	schwach	—	
—		—		594,0	»	—	
583,4	sehr stark	580,5	stark	**582,0**	sehr stark	585,0	stark
580,8	stark	—		—		582,5	sehr stark
579,0	»	577,7	schwach	—		579,0	stark
573,1	sehr stark	575,0	ziemlich stark	**572,0**	sehr stark	573,6	sehr stark
571,3	» »	571,9	schwach	571,6	stark	571,8	stark
532,3	schwach	531,0	sehr schwach	—		532,0	schwach
525,6	stark	524,8	sehr stark	**524,0**	stark	524,5	»
521,6	schwach	—		—		522,5	sehr stark
520,5	stark	522,5	sehr stark	521,0	schwach	521,5	sehr schwach
512,0	»	—		**512,6**	stark	511,5	stark
—		—		510,2	schwach	510,0	schwach
508,0	schwach	—		—		—	
—		—		501,2	äusserst schwach	—	
474,5	sehr stark	—		—		—	
469,2	sehr schwach	—		—		470,0	stark
459,6	schwach	—		—		459,6	schwach
433,9	»	—		—		—	
432,5	»	—		—		—	
427,3	»	—		—		—	

Aus der Tabelle ist zu ersehen, dass verschiedene Banden des Absorptionsspektrums im Reflexionsspektrum nicht zu beobachten sind. Hauptsächlich verschwinden sie im roten und violetten Teil, da hier das Gesichtsfeld sehr verdunkelt ist. Die Banden des Chlorides λ 689,0; λ 679,8; λ 672,6; λ 636,0; λ 625,0; λ 579,0; λ 523,3; λ 521,6; λ 508,0 und die von λ 474,5 an gegen Blau zu gelegenen Banden haben im Reflexionsspektrum des Phosphates keine Analogen.

Auch das Phosphat-Reflexionsspektrum zeigt einige Banden, die bei der Chloridlösung keine Analogen finden; es sind dies die Banden λ 596,0; λ 594,0 und λ 510,2, wahrscheinlich der Bande λ 511,0 entsprechend (Forsling).

Es entsprechen den Absorptionsbanden:

λ 583,4	die	Reflexionsbanden	λ 582,0
λ 573,1	»	»	λ 572,0
λ 525,6	»	»	λ 524,0
λ 512,0	»	»	λ 512,6

Vergleicht man das Reflexionsspektrum des Phosphates mit dem Absorptionsspektrum der phosphorsäurehaltigen Lösung, so ist zu konstatieren, dass viele Banden des letzteren, abgesehen von dem Verschwinden einiger Banden, nach dem blauen Teile hin verschoben sind.

Es entspricht so

λ 582,5	der	phosphorsäurehalt. Lösung	λ 582,0	des	Phosphats
λ 573,6	»	»	λ 572,5	»	»
λ 571,8	»	»	λ 571,6	»	»
λ 524,5	»	»	λ 524,0	»	»
λ 521,5	»	»	λ 521,0	»	»

Einige Banden, die im Absorptionsspektrum nicht zu beachten sind, können im Reflexionsspektrum festgestellt werden; diese sind jedoch nur sehr schwach. Es sind dies die Wellenlängen:

λ 622,0; λ 616,0; λ 596,0; λ 594,0 und λ 501,0.

B. Untersuchung verschiedener Praseodymspektren.

1. Praseodymchlorid und Praseodymnitrat. Absorptionspektrum.

Bei diesen Messungen wurde ebenso wie bei denen der Neodymverbindungen vorgegangen.

Zunächst wurde wieder das Spektrum der sauren Praseodymnitratlösung und der Chloridlösung untersucht. Die Lösungen wurden in derselben Weise hergestellt wie beim Neodym.

In der folgenden Tabelle findet sich eine Zusammenstellung der Wellenlängen des Absorptionsspektrums des Praseodymchlorids im Vergleich mit den Messungen Forslings, sowie mit denen des Praseodymnitrates.

Siehe Tafel 2 Nr. 6 und Tafel 3 Nr. 7.

Praseodym-Chlorid			Praseodym-Nitrat in Salpetersäure	
Forsling	Verfasser			
λ 596,6	λ 596,6	stark	λ 594,3	schwach
591,7	591,6	sehr stark	589,3	sehr stark
481,3	481,2	» »	481,5	stark
468,7	468,7	stark	468,6	stark
443,3	443,7	»	—	

Wie beim Neodymnitrat, so ist auch das Praseodymnitratspektrum gegenüber dem des Chlorides schwächer und nicht so scharf. Es ist deshalb auch hier stets von Vorteil, womöglich mit Chloridlösungen die Messungen auszuführen. Nach dem violetten Teile des Spektrums hin ist bei der Nitratlösung das Gewichtsfeld stark verdunkelt; es war deshalb die Bande, die bei der Chloridlösung der Wellenlänge λ 443,7 entspricht, in der Nitratlösung mit dem benützten Apparate nicht zu beobachten.

Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, kann man eine Verschiebung des Nitratspektrums nach dem violetten Teile hin beobachten.

Es entspricht:

λ 596,6 der Chloridlösung λ 594,3 der Nitratlösung.
λ 591,6 » » λ 489,3 » »

Im blauen und violetten Teile zeigt sich keine Veränderung in Bezug auf eine Verschiebung einer Bande.

2 Absorptionsspektrum eines Praseodymglases.

Gelegentlich einiger anderer Untersuchungen wurde einmal ein Praseodym enthaltendes Glas hergestellt. Dasselbe hatte eine sehr schöne lauchgrüne Farbe. Die Zusammenstellung des Glases ist folgende:

Ca O	53,90%
Ba O	4,67%
Mg O	1,13%
$Al_2 O_3$	24,32%
$Pr_2 O_3$	3,97%
$Si O_2$	12,13%
	100,12%

Zum Zwecke der Analyse wurde das fein pulverisierte Glas im Platintiegel mit Alkalikarbonat aufgeschlossen, die Kieselsäure nach bekannter Methode abgeschieden und in der salzsauren Lösung der Basen das Praseodym und Aluminium mit kohlensäurefreiem Ammoniak gefällt. Das Praseodym wurde vom Aluminium mit Oxalsäure getrennt und Aluminium nach der Zerstörung der Oxalsäure mit Ammoniumpersulfat[1]) durch Ammoniak gefällt. Das Praseodymoxalat wurde nach dem Verglühen noch im Wasserstoffstrome reduciert. Die übrigen Metalle wurden in üblicher Weise bestimmt.

Das Spektrum wurde in der Weise erhalten, dass man die Lichtstrahlen einer Auer'schen Glühlampe eine 0,15 cm dicke plangeschliffene Platte des Praseodymglases passieren liess und sodann mit dem Spektroskop betrachtete.

Da das Glas sehr viele Strahlen absorbiert, so ist das Gesichtsfeld sehr lichtschwach.

Siehe Tafel 3 Nr. 8.

[1]) Muthmann und Beck, Annalen der Chemie 331/49.

Praseodymchlorid		Praseodymglas	
λ 596,6	stark	λ —	
λ 591,6	sehr stark	λ 591,4	äusserst schwach
λ 481,2	» »	λ 481,3	stark
λ 468,7	stark	λ 468,5	äusserst schwach
λ 443,7	»	λ —	

N. O. Witt[1]) hat früher schon Gläser hergestellt, welche Neodym und Praseodym enthielten; diese Gläser sollten sich eignen zur Beobachtung der Absorptionsbanden der genannten Elemente. Wie man aus obiger Tabelle erkennt, stimmen die Banden des Glases zum Teil sehr gut mit denen des Chlorids überein, aber die Intensität der Banden ist teilweise eine ganz andere als beim Chlorid. Demnach eignen sich solche Gläser nicht zur Beobachtung des Absorptionsspektrums.

Die Banden λ 596,6 und λ 443,7 des Chloridspektrums sind bei diesem Glase nicht mehr zu beobachten; das Gesichtsfeld ist sowohl nach dem roten, wie nach dem violetten Ende hin sehr verdunkelt.

3. Einfluss der Phosphorsäure auf das Absorptionsspektrum des Praseodyms.

Wie beim Neodym, so bewirkt bei Praseodymchlorid ein Zusatz von Phosphorsäure eine starke Aenderung des Absorptionsspektrums.

In der folgenden Tabelle sind zum Vergleich neben den Wellenlängen der phosphorsäurehaltigen Lösung die der Chloridlösung angeben: Siehe Tafel 3 Nr. 9.

Praseodymchlorid		Praseodymchlorid mit Phosphorsäure	
λ 596,6	stark	λ **595,0**	schwach
λ 591,6	sehr stark	λ **591,0**	sehr stark
λ 481,2	» »	λ **480,5**	» »
λ 468,7	stark	λ 468,5	stark
λ 443,7	»	λ 443,5	»

[1]) N. O. Witt Chem. Industrie 1896; 19 pag. 156 u. Jahrbuch über die Fortschritte der chem. Technologie 1896; 42 pag. 449.

Aus der Tabelle ist zu entnehmen, dass die verschiedenen Banden alle in der phosphorsäurehaltigen Lösung zu beobachten sind und dass sie darin deutlich erscheinen.

Es ist auch im Falle des Praseodyms eine Verschiebung der Banden und zwar nach dem violetten Ende hin zu bemerken und findet diese Verschiebung hauptsächlich im Blau statt.

Es entspricht:

λ 596,6 in der Chloridlösung λ 595,0 der Phosphorsäurelösung, dann

λ 591,6 entspricht λ 591,0 der Phosphorsäurelösung
λ 481,2 » λ 480,5 » » » .

Bei den beiden anderen Banden tritt keine nennenswerte Ortsveränderung ein.

4. Verhalten des Absorptionsspektrums einer Lösung von Praseodymoxyd in Kaliumkarbonat.

Ebenso wie beim Neodym wurde Praseodymoxyd, aus Praseodymoxalat durch Glühen erhalten, in einer gesättigten Lösung von Kaliumkarbonat aufgelöst. Dieses Spektrum ist sehr lichtschwach, so dass Maxima nur schwer erkennbar sind. In der folgenden Tabelle finden sich die gefundenen Banden in Wellenlängen angeführt. Siehe Tafel 4 Nr. 10.

Praseodymchlorid		Praseodymoxyd in Kaliumkarbonat	
λ 596,6	stark	λ 595,0	schwach, verschwommen
591,6	sehr stark	581,5	
481,2	» »	484,0	stark, verschwommen
468,7	stark	470,3	sehr schwach, verschwommen
443,7	»		von λ 451,0 an ist das Gesichtsfeld dunkel.

Da das Absorptionsspektrum dieser Lösung sehr verschwommen und verdunkelt ist, so ist es nicht zu verwundern, dass einige Banden nicht zu beobachten sind.

Das breite Band λ 595,0 bis 581,5 besitzt ein Maximum λ 595,0; die Bande, die im Vergleichsspektrum bei λ 591,6 sich befindet, ist durch dieses breite Band verdeckt. Auch

für λ 443,7 konnte keine entsprechende Bande bei der Karbonatlösung gefunden werden. Es erscheint das Gesichtsfeld von λ 451,0 an verdunkelt.

Wie beim Neodym so sind auch hier grosse Veränderungen eingetreten.

So entspricht die Bande λ 596,6 des Chloridspektrums der Bande λ 595,0 der Karbonatlösung; ausserdem λ 481,2 (Chlorid) λ 484,0 (Carbonatlösung) λ 468,7 (Chlorid) λ 470,3 (Carbonatlösung).

Es ist hier also eine grosse Verschiebung zu konstatieren.

5. Reflexionsspektrum des Praseodymphosphats.

Praseodymphosphat wurde auf den Porzellanscherben aufgetragen und im Scharffeuer gebrannt. Es empfiehlt sich zum Zwecke der Beobachtung seines Spektrums eine ziemlich grosse Menge des Phosphats aufzutragen, da das Spektrum nicht sehr kräftig ist.

In der folgenden Tabelle findet sich eine Zusammenstellung der Wellenlängen des Chlorides des Reflexionsspektrums des Phosphates; die hierher gehörigen Wellenlängen des Didymphosphates nach Waegner, soweit sie dem Praseodym zukommen, sowie diejenigen des Praseodymchlorids mit Phosphorsäure. Siehe Tafel 4 Nr. 11.

Praseodymchlorid Absorption		Waegner **Praseodymphosphat** Reflexion	
λ 596,6	stark	λ 600,9	sehr schwach
591,6	sehr stark	591,7	ziemlich schwach
481,2	» »	484,3	ziemlich stark
468,7	stark	—	
443,7	»	—	

Praseodymphosphat Reflexionsspektrum		Absorption **Praseodymchlorid** mit **Phosphorsäure**	
λ 598,0	stark	λ 595,0	schwach
589,2	sehr stark	591,0	sehr stark
483,0	» »	480,5	» »
468,6	schwach verschw.	468,5	stark
—	Gesichtsfeld dunkel	443,5	»

Waegner hat im Reflexionsspektrum des Didymphosphats noch einige Banden gefunden, welche er als sehr schwach bezeichnete; ihnen entsprechende Banden konnten aber im Neodym- und Praseodymspektrum nicht gefunden werden, und es sind diese Banden auf Verunreinigungen mit Samarium etc. zurückzuführen.

Dies Reflexionsspektrum, das auf solche Weise erhalten wird, zeigt ziemlich grosse Abweichungen von dem Chloridspektrum. Hauptsächlich zeigt sich der Unterschied im gelben Teile des Spektrums.

Es entspricht die Bande λ 596,6 des Vergleichsspektrums derjenigen mit λ 598,0; weiterhin

λ 591,6 λ 589,2
λ 481,2 λ 483,0

Die Bande λ 468,7 hat keine Ortsveränderung erlitten.

Die letzte Bande λ 443,7 kann bei dem Reflexionsspektrum nicht mehr bestimmt werden, da das Gesichtsfeld im violetten Ende verdunkelt ist.

Aus der Tabelle ist zu ersehen, dass der Unterschied zwischen dem Reflexionsspektrum und dem Absorptionsspektrum der phosphorsäurehaltigen Lösungen ein ziemlich grosser ist. Nur die Linie λ 468,7 hat keine Abänderung erfahren.

C. Untersuchung verschiedener Spektren des Samariums.

Da Herr Prof. Dr Muthmann die Liebenswürdigkeit hatte, mir vollständig reines Samariumoxyd zur Verfügung zu stellen, so war es mir möglich, die spektroskopischen Untersuchungen auch auf das Samarium auszudehnen.

Ich ging hierbei in derselben Weise vor, wie dies bei den Untersuchungen der Neodym- nnd Praseodymspektren angegeben ist.

1. Absorptionsspektrum von Samariumchlorid und Nitrat.

Im Jahre 1893 bestimmte Forsling[1]) die Wellenlängen des Samariumspektrums. Zur Beobachtung der Absorptionsspektren, wurden gleiche Gewichtsmengen des Samarium-

[1]) Forsling, Bih. K. Vet Handlingar 1892/93 18 Afd. 1 Nr. 4 pag. 28.

oxydes in Salzsäure und Salpetersäure gelöst (15% Konzentration). Siehe Tafel 4 Nr. 12 und Tafel 5 Nr. 13.

Samariumchlorid			Samariumnitrat in Salpetersäure	
Thalén	Verfasser			
λ	λ 574,0	schwach	λ 579,0	schwach
555,1	559,0	»	**561,4**	»
551,0	—	—	—	
549,0	—	—	—	
546,0	—	—	—	
545,0				
—	522,0	sehr schwach	522,0	äusserst schwach
504,4	510,2	kaum sichtbar	—	
—	500,5	schwach	500,5	schwach
491,9	497,8	»	497,7	»
491,05	485,0	stark	**485,0**	»
478,5	479,0	sehr stark	478,6	sehr stark
478,25	477,5	stark	—	
472,8	473,3	»	**472,5**	stark
464,85	465,0	schwach	**466,0**	schwach
—	462,7	sehr stark	**463,5**	sehr stark
—	461,0	stark	461,0	stark
447,75	451,8	sehr schwach	452,4	sehr schwach, verschw.
445,75	444,6	schwach	445,0	
442,4	—		—	
429,65	—	Gesichtsfeld	—	Gesichtsfeld
428,0	—	dunkel	—	dunkel
425,6	—		—	

Wie man aus der Tabelle entnehmen kann, zeigt das Spektrum, wie es Thalén[1]) beobachtete, grosse Verschiedenheiten von dem der Chloridlösung. Viel besser stimmt es mit den Forsling'schen Zahlen überein. Beim Vergleiche der Chloridlösung mit der des Nitrates sind verschiedene Veränderungen zu bemerken. Auch hier ist das Chloridspektrum, was Schärfe des Gesichtsfeldes anbetrifft, dem Nitratspektrum vorzuziehen. Zwei Banden, die bei der Chloridlösung noch zu sehen sind, können beim Nitrate nicht mehr beobachtet werden. Es ist dies λ 510,2 und λ 477,5. Ebenso wie bei den entsprechenden Spektren des Neodyms und Praseodyms, sind auch hier Verschiebungen

[1]) Thalén: Journal de Phys. 1883 (2) 2. pag. 446.

zu konstatieren. Es entspricht die Bande λ 574,0 des Chlorides λ 579,0 der salpetersauren Lösung

λ 559,0 entspricht λ 561,4.

Es folgen dann einige Banden mit übereinstimmenden Wellenlängen.

Im blauen Teile des Spektrums sind die Banden nach Violett hin verschoben.

In der Chloridlösung entspricht:

λ 485,0 λ 484,0 in der salpetersauren Lösung
λ 479,0 λ 478,6 » » » »
λ 473,3 λ 472,5 » » » »
λ 465,0 λ 466,0 » » » »
λ 462,7 λ 463,5 » » » »

2. Einfluss der Phosphorsäure auf das Absorptionsspektrum des Samariums.

Zur Herstellung einer phosphorsäurehaltigen Lösung wurde Samariumchloridlösung mit etwas überschüssiger Salzsäure und konzentrierter Phosphorsäure versetzt; der Zusatz von Salzsäure hat den Zweck, einer Ausfällung von Phosphat vorzubeugen.

In der folgenden Tabelle sind wieder die Wellenlängen dieses Spektrums mit denen der Chloridlösung als Vergleichsspektrum zusammengestellt: Siehe Tafel 5 Nr. 14.

Samariumchlorid		Samariumchlorid mit Phosphorsäure	
λ 574,0	schwach	λ **576,0**	schwach
559,0	»	559,0	»
522,0	sehr schwach	521,5	sehr schwach
510,2	kaum sichtbar	510,8	kaum sichtbar
500,5	schwach	502,0	schwach
497,8	»	**498,5**	»
485,0	stark	485,0	stark
479,0	sehr stark	**478,0**	sehr stark
477,5	stark	**476,6**	stark
473,3	»	**471,8**	**schwach**
465,0	»	465,6	stark
462,7	sehr stark	**463,6**	sehr stark
461,0	stark	**459,9**	stark
451,8	sehr schwach	452,5	sehr schwach
444,6	schw., Gesichtsfeld dunkel	439,0	Uebergang in's dunkle

Bei diesem Spektrum sind, wie bei den entsprechenden des Neodyms und Praseodyms, grosse Verschiebungen zu beobachten. Im grünen Teile des Spektrums tritt eine Ortsveränderung nach dem roten Teile ein, im blauen Ende eine solche nach violett. Die Veränderung im blauen Teile ist bedeutender. Die entsprechenden Banden sind:

Chloridspektrum	Phosphatspektrum
λ 574,0	λ 576,0
λ 497,8	λ 498,5
λ 479,0	λ 478,0
λ 477,5	λ 476,6
λ 473,3	λ 471,8
λ 462,7	λ 463,6
λ 461,0	λ 459,9

Die Banden mit den Wellenlängen λ 446,6 respektive λ 439,0 sind sehr ungenau zu bestimmen, da sich das Gesichtsfeld stark verdunkelt.

3. Das Absorptionsspektrum des Samariumoxyds in einer gesättigten Kaliumkarbonatlösung.

Die Lösung von Samariumoxyd in Kaliumkarbonat wurde in derselben Weise hergestellt, wie dies schon bei den Spektren des Neodyms und Praseodyms angegeben ist. Auch hier ist ein grosser Unterschied gegenüber dem Absorptionsspektrum der Chloridlösung zu beobachten, was aus der folgenden Tabelle zu ersehen ist. Siehe Tafel 5 Nr. 15.

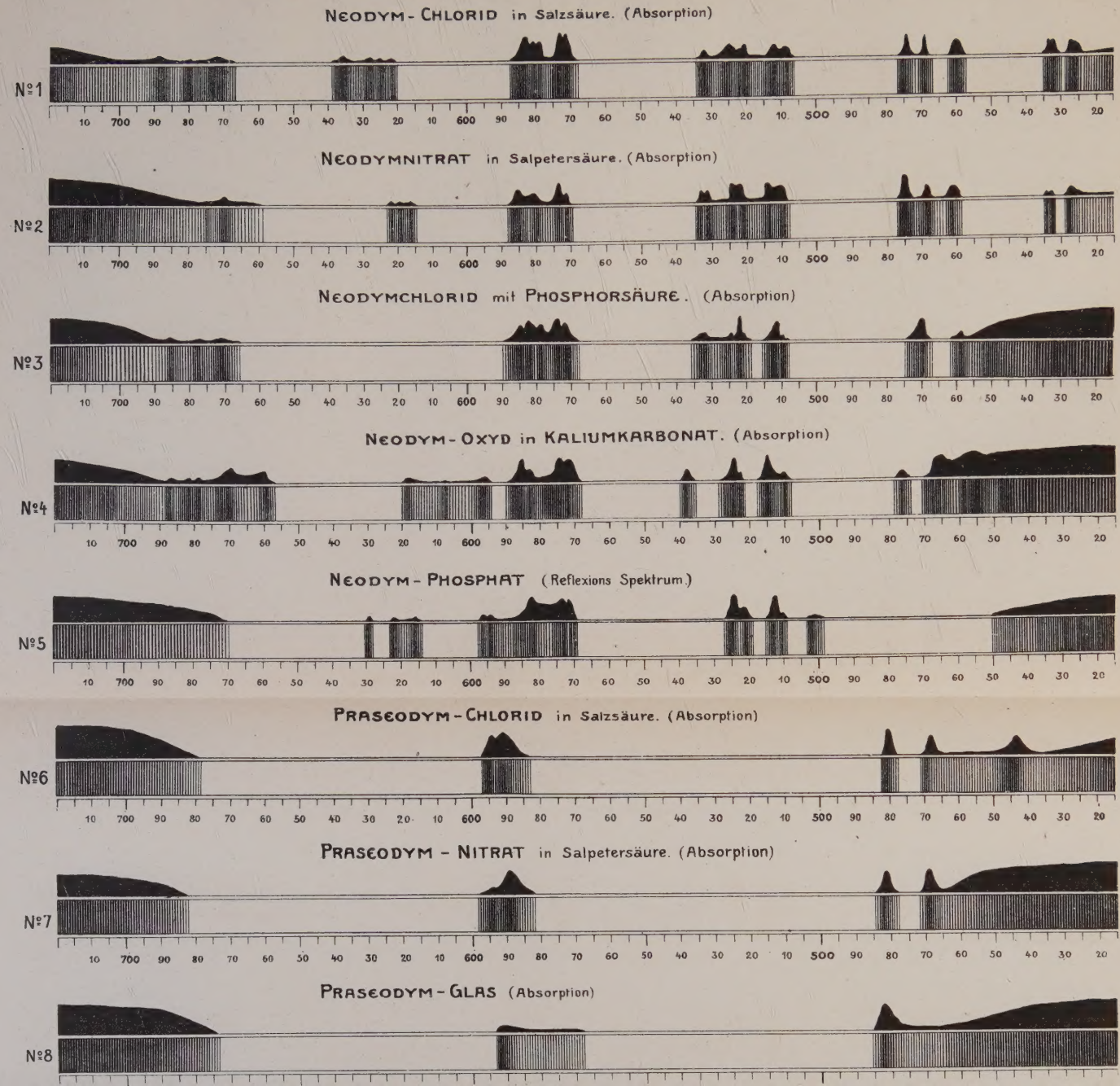
Samariumchlorid		Samariumoxyd in Kaliumkarbonat	
λ 574,6	schwach	λ 580,9	schwach
559,0	»	565,9	äusserst schwach
522,0	sehr schwach	—	
510,0	kaum sichtbar	500,4	»
500,5	schwach	492,7	schwach
497,8	stark	488,0	sehr schwach
485,0	»	482,0	stark
479,0	sehr stark	478,9	sehr stark
477,5	stark	—	fehlt
473,3	»	475,7	stark
465,0	»	465,0	schwach
462,4	sehr stark	464,0	sehr stark
461,0	stark	459,0	stark
451,8	sehr schwach	452,3	sehr schwach
444,6	schwach, Gesichtsfeld dunkel	448,4	äusserst schwach verschwommen

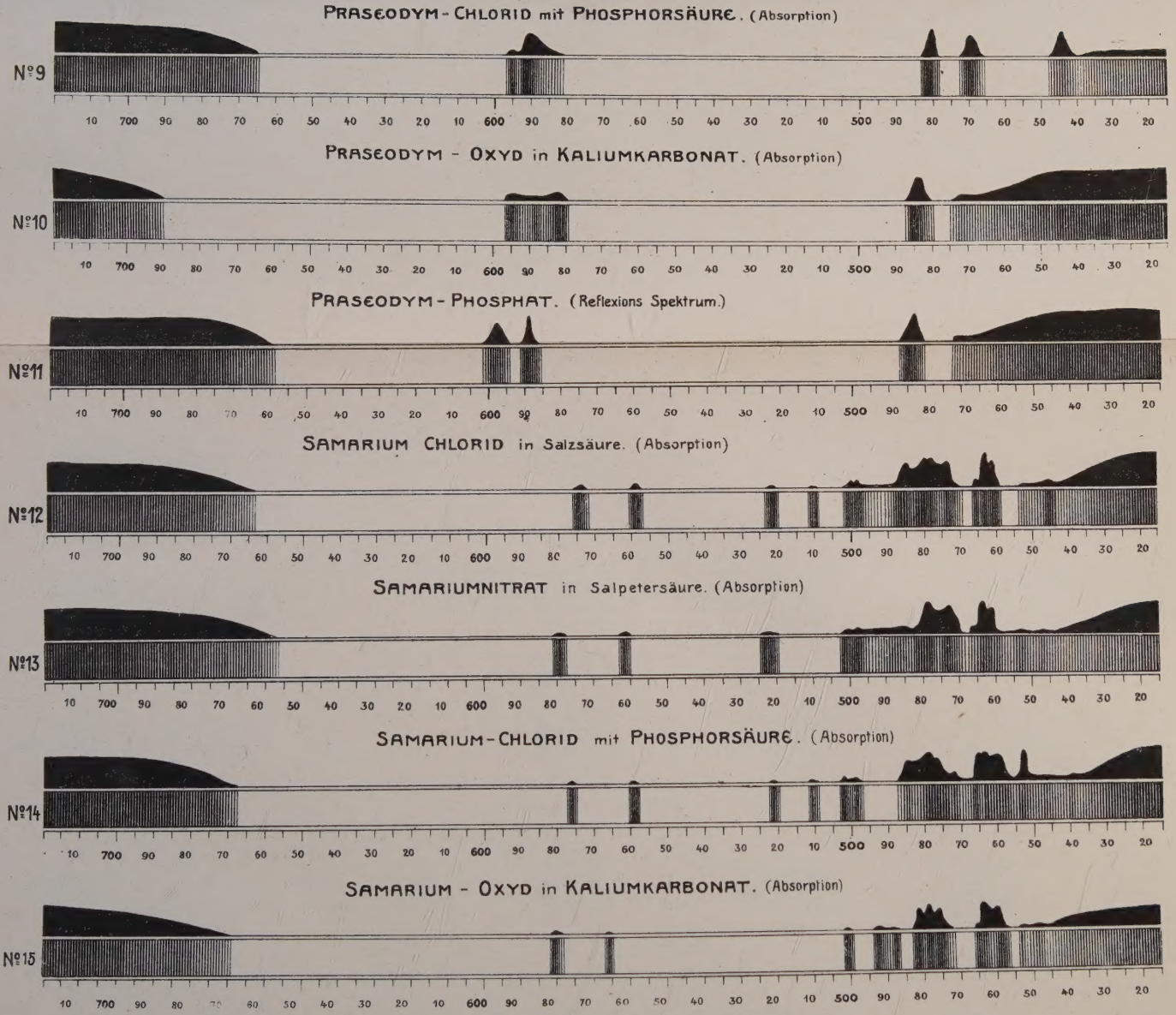
Die grössten Verschiebungen sind im grünen Teile eingetreten. Hauptsächlich sind es die Banden, mit den Wellenlängen:

λ 574,6 in d. Chloridlösung λ 580,9 in d Lösung d. Karbonats.
λ 559,0 » » » λ 565,9 » » » » »
λ 510,0 » » » λ 500,4 » » » » »
λ 500,5 » » » λ 492,7 » » » » »
λ 497,8 » » » λ 488,0 » » » » »

Nur zwei Banden haben keine Ortsveränderung erfahren; es ist dies λ 479,0 respektive λ 478,9 und λ 465,0. Nach dem violetten Teile des Spektrums hin sind die Veränderungen nicht so gross. Es entspricht hier

λ 462,4 i. Chloridspektrum λ 464,0 i. Spektrum d. Karbonatlsg.
λ 461,0 » » λ 459,0 » » » »
λ 451,8 » » λ 448,4 » » » »


NEODYM-CHLORID in Salzsäure. (Absorption)
№1
NEODYMNITRAT in Salpetersäure. (Absorption)
№2
NEODYMCHLORID mit PHOSPHORSÄURE. (Absorption)
№3
NEODYM-OXYD in KALIUMKARBONAT. (Absorption)
№4
NEODYM-PHOSPHAT (Reflexions Spektrum.)
№5
PRASEODYM-CHLORID in Salzsäure. (Absorption)
№6
PRASEODYM-NITRAT in Salpetersäure. (Absorption)
№7
PRASEODYM-GLAS (Absorption)
№8
10 700 90 80 70 60 50 40 30 20 10 600 90 80 70 60 50 40 30 20 10 500 90 80 70 60 50 40 30 20


PRASEODYM-CHLORID mit PHOSPHORSÄURE. (Absorption)
№9
PRASEODYM - OXYD in KALIUMKARBONAT. (Absorption)
№10
PRASEODYM-PHOSPHAT. (Reflexions Spektrum.)
№11
SAMARIUM CHLORID in Salzsäure. (Absorption)
№12
SAMARIUMNITRAT in Salpetersäure. (Absorption)
№13
SAMARIUM-CHLORID mit PHOSPHORSÄURE. (Absorption)
№14
SAMARIUM - OXYD in KALIUMKARBONAT. (Absorption)
№15
10 700 90 80 70 60 50 40 30 20 10 600 90 80 70 60 50 40 30 20 10 500 90 80 70 60 50 40 30 20